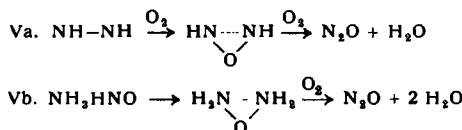


Atomkonzentrationen vorhanden sein. Weshalb lehnt Andrussov die Reaktion $\text{NH}_3 + \text{O}$ ab, wenn er sie noch als Nebenreaktion wieder zulassen will? Außerdem müßte dann wohl auch die Reaktion $\text{NH}_3 + \text{HNO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ eingesetzt werden, da nicht ohne weiteres einzusehen ist, weshalb sie soviel langsamer verlaufen soll. Die Annahme eines Gleichgewichtes $\text{HNO} = \text{NO} + \text{H}$ ist vielleicht möglich, die Reaktion selbst bisher noch nicht bewiesen. Die Bildung läßt sich genau so gut über $\text{NH}_3\text{O} + \text{O}_2$ erklären.

4.) Die Reaktion der N_2O -Bildung



erscheint hypothetisch. Sie würde wohl außerdem in Stufen über O-Atome gehen, die Andrussov ablehnt. Bekannt und auch von Andrussov angenommen ist $2 \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Hierzu gesellt sich nach R. Wendlandt⁹⁾ noch die Reaktion $\text{NH}_3\text{O} + \text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ zur Erklärung der Verluste im technischen Verfahren.

5.) Wenn Andrussov organische Reaktionen zur Stütze seiner HNO-Folge als Analogien anführt, so muß man einen Schritt weiter gehen. Es ist bekannt, daß unter geeigneten schonenden Bedingungen z. B. die Oxydation des Anilins nachweisbar über Phenylhydroxylamin zu Nitrosobenzol geht¹⁰⁾. Ähnliches gilt für Benzylamin. Andrussov hat in seinen Gleichungen an dieser Stelle auch statt O_2 , 20 geschrieben. Damit ergeben sich mindestens die gleichen Analogien für die Hydroxylamin-Theorie, wobei noch auf die elektrolytische Oxydation des NH_3 verwiesen sei.

6.) Daß Reaktionen in der Gasphase vorkommen können, wurde von uns nie bezweifelt, nur spielen sie bei der eigentlichen Katalysatorreaktion keine Rolle und müssen erst berücksichtigt werden, wenn man aus den Endprodukten der Normaldruck-katalyse einen Mechanismus der Kontaktreaktion aufstellen will. Wir hatten uns zunächst nur für die reine Katalysatorreaktion interessiert. Da Normaldruckversuche aus ihren stabilen Endprodukten nicht ohne weiteres einen Rückschluß auf den Mechanismus zulassen, waren wir ja gerade genötigt, die Methode der kleinen Drucke zu verwenden.

7.) Andrussov's Meinung hinsichtlich der Bedingungen für die N_2O -Bildung stimmt mit der unseren weitgehend überein.

8.) Die Annahme, daß die Versuche von K. A. Hofmann und Mitarb.¹¹⁾ über die Nitrit- und Nitrat-Bildung nicht über NH_3O zu deuten seien, steht im Widerspruch zu den Autoren.

Es besteht somit keine Veranlassung, das NH_3O als Primärprodukt zu Gunsten des HNO aufzugeben.

Eingeg. am 12. Januar 1952

Erwiderung

Über den Mechanismus der katalytisch schnellverlaufenden Reaktionen und die Ammoniak-Oxydation

Mitteilung 17

Zur Bemerkung von W. Krauss¹²⁾

Von Dr. LEONID ANDRUSSOW, Paris

Viele schnellverlaufende katalytische Prozesse können so ge-deutet werden, daß in unmittelbarer Nähe des Katalysators Aktivierung oder Deformation eines oder beider Reaktionspartner stattfindet und ein sog. Reaktionsknäuel entsteht. Stellt sich eine reaktionsgünstige Umgruppierung innerhalb des Knäuels oder des Annäherungskomplexes ein, so folgt eine Spaltung in zwei oder mehrere Teile, z. B.: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_4\cdot\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; das Formaldehyd wird auf ähnliche Weise weiteroxydiert¹³⁾ oder spaltet sich in CO und H_2 . Dicyan führt in zwei Stufen (vgl. Mitteilung 14) zu Stickoxyd ($(\text{CN})_2 + \text{O}_2 = (\text{CN})_2\text{O}_2 = \text{CN}\cdot\text{NO} + \text{CO}$; $\text{CN}\cdot\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO} + \text{CO} (\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2)$ ¹⁴⁾.

⁹⁾ R. Wendlandt, Z. Elektrochem. 53, 307 [1949].

¹⁰⁾ Bamberger u. Seligmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 685 [1903].

¹¹⁾ K. A. Hofmann u. Mitarb., ebenda 59, 204 [1926]; 60, 1190 [1927]; 62, 2509 [1929]; 62, 3000 [1929].

¹²⁾ W. Krauss, vorstehende Bemerkung, in welcher meine Mitteilungen 12 und 15 bereits zitiert sind. Ferner seien erwähnt: Mitteilungen 13, 14 und 16 – Bull. Chim. Soc. France 18, 45, 50 u. 981 [1951]; Mitteilungen 1, 7 u. 8 – diese Ztschr. 39, 321 [1926] u. 47, 205 u. 262 [1928]; Mitteilungen 4, 5 u. 9 – Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 523 u. 2005 [1927]; 77, 776 [1938].

¹³⁾ Bei Hochdruckoxydationen mit Sauerstoff im Unterschluß wird bei mittleren Temperaturen neben Wasserstoff auch Methanol erhalten, das in der Reduktionszone u. a. aus Formaldehyd gebildet werden könnte.

Es liegt kein Grund zur Annahme vor, daß gerade beim Ammoniak, welches schnell und vollständig schon bei 240 °C am Platin und bei noch tieferen Temperaturen, am Palladium verbraunt werden kann, eine vorherige Aufspaltung des Sauerstoffes in Atome vorangehen muß.

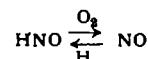
Die Vorgänge an der katalytischen Oberfläche weisen einen viel feineren Mechanismus auf als eine rohe Spaltung in Atome. Zur Beschleunigung der Reaktionen genügt eine im Vergleich hierzu geringe Deformation der Molekel bzw. ihrer Elektronenhülle. Von den intermolekularen Umgruppierungen werden diejenigen bevorzugt, welche eine Überwindung geringerer Widerstände erfordern. Bei der Auswahl der Reaktionen sind daher die energetischen, strukturellen und Gleichgewichts-Verhältnisse und vor allem die relativen Stabilitäten zu berücksichtigen¹⁴⁾.

Bei den Bedingungen der technischen Oxydation von Ammoniak sowie noch höheren Temperaturen ist von allen Sauerstoff-haltigen Verbindungen, neben Stickoxyd, das Nitroxyl HNO am stabilsten. Deshalb wird auch seine Bildung bevorzugt, wonach (da HNO_2 bezüglich der Gleichgewichtslage ungünstig liegt) oxydative Dehydrierung zu NO folgt¹⁵⁾.

Das Schema hat sich gut bewährt. Es sei hinzugefügt, daß in meiner 16. Mitteilung die Verhältnisse im Hochvakuumgebiet behandelt wurden, um den Gültigkeitsbereich der von mir aufgestellten kinetischen Gleichungen abzugrenzen: die Diffusionsgeschwindigkeiten sind im Hochvakuum so beträchtlich, daß sie nicht mehr dem langsamsten Vorgang entsprechen. Daselbst wurde betreffend den Bildungsmechanismus von Hydroxylamin hervorgehoben:

- 1.) Bei der katalytischen Reduktion von Stickoxyd, die nur über HNO gedacht werden kann, konnte Hydroxylamin erst unter 300 °C und dabei nur in geringer Ausbeute erhalten werden (vgl. Mitteilg. 4; viele unveröffentlichte Versuche liegen ebenfalls vor).
- 2.) Platin ist über 1250–1350 °C besonders im Hochvakuum sehr flüchtig.
- 3.) Kühlte man die an der heißen Platinoberfläche gebildeten Reaktionsgase unmittelbar mit flüssiger Luft ab, so könnten die gebildeten Stickoxide teilweise zu Hydroxylamin reduziert werden, und zwar an dem abgekühlten, äußerst fein verteilten Platin. Sobald die Kühlung unterbleibt, fällt auch die Hydroxylamin-Ausbeute zu Gunsten der Stickoxide aus.
- 4.) Diese Reduktionserscheinungen sind am stärksten in dem Gebiet der Sauerstoff-Konzentrationen, bei welchen gemäß meiner Theorie eine Reduktionszone vorliegt und neben den Stickoxiden auch reduzierende Verbindungen entstehen (Näheres Mitteilg. 16).
- 5.) Unter anderen Bedingungen ist Hydroxylamin, trotz zahlreichen Bemühungen, nicht nachgewiesen worden.

Da von Krauss zugegeben wird, daß Nitroxyl in beträchtlichen Mengen gebildet werden kann (wenn „genügend“ O-Atome vorhanden), sei nur auf die Umkehrbarkeit der oxydativen Dehydrierung



sowie auf folgende Erfahrung hingewiesen: Zur Erzielung guter NO-Ausbeuten genügt es nicht, daß die Katalysatoren an sich den Sauerstoff zu aktivieren vermögen, sie müssen darüber hinaus eine dehydrierende Eigenschaft aufweisen.

Wie in den Mitteilungen 12 und 15 muß darauf verzichtet werden, auf alle möglichen Nebenreaktionen einzugehen, die besonders bei tiefen Temperaturen vermutet werden können. Vermerkt sei nur, daß bei tieferen Temperaturen (gemäß Gleichung VIb) das Gebilde NH_3HNO über den Reaktionsknäuel $\text{NH}_4\text{NO}\cdot\text{O}_2$ direkt in N_2O und Wasser zerfallen könnte, ohne vorher Ammoniumnitrat zu bilden, das an sich unstabiles ist und leicht N_2O ergibt. Ähnliche Reaktionen müssen stets in Erwägung gezogen werden, obgleich sicherlich das meiste N_2O über 2 HNO gebildet wird.

Zwischen NH und NH_3O besteht reaktionskinetisch doch ein schwerwiegender Unterschied. Nach meinen Messungen war kein merklicher Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, gleichgültig ob die Ammoniakoxydation mit Sauerstoff-Überschuß oder -Unterschuß ausgeführt wurde.

Setzt man in letzterem Falle zum Gasgemisch absichtlich Wasserstoff zu, so wird das Ammoniak, wie Versuche zeigten, in ebenfalls weniger als 10^{-8} sec umgesetzt (bei 800–1000 °C). Da hierbei die Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff belegt war, dürften Sauerstoff-Atome in nennenswerter Konzentration nicht zu vermuten sein. Vielmehr werden die herandiffundierenden Sauerstoff-Moleküle im Wirkungsbereich des Katalysators deformiert und reagieren sofort.

¹⁴⁾ Die sehr interessanten energetischen Gesichtspunkte sollen einer besonderen Mitteilung vorbehalten werden.

¹⁵⁾ Laut Mitteilungen 12 und 14 ist jedoch das Zustandekommen des neuen Gebietes der Stickstoff-Bildung unter 300 °C der Oxydation von HNO zu HNO_2 , gefolgt durch weitere Reaktion mit Ammoniak, zuzuschreiben.

Die Wirkung des Katalysators beruht also nicht auf einer vollständigen Dissoziation der Molekeln in Atome; es handelt sich vielmehr um eine nicht zu weitgehende, jedoch genügende Deformation, z. B. des O₂-Gebildes. Ob diese Aktivierung mit Veränderung der Elektronenkonfiguration, mit der räumlichen Dehnung oder mit beiden zusammen verbunden, ist eine andere Frage.

Eingeg. am 26. Februar 1952 [Z 96]

Berichtigung

In der Ztschrift „Synthese des Tetramethyl- und des Tetranitrothiuronins“, diese Ztschr. 65, 599 [1953], muß es auf Seite 600, linke Spalte, 1. Abschnitt, Zeile 27–28, anstatt „bei 90 °C zum 2,6-Dinitro-4-mercapto-phenol VIII reduzierend gespalten“ heißen: „bei 90 °C zum Arsen(III)-mercaptid des 2,6-Dinitro-4-mercapto-phenols VIII reduzierend gespalten“.

H. J. Bielig

Versammlungsberichte

XIII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie

Stockholm 29. Juli–4. August 1953 — Uppsala 5. August–7. August 1953

An dem Kongreß nahmen etwa 1100 Personen aktiv und 400 Personen passiv teil, darunter 120 (+ 30) aus Deutschland. Die Eröffnungsfeier fand in dem großen Konzerthaus statt, alle anderen Sitzungen wurden in der Technischen Hochschule in Stockholm bzw. in der Universität in Uppsala abgehalten.

Der Schwerpunkt der Tagung lag auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie.

Dem waren angeschlossen ein Symposium über Holzchemie und ein Symposium über Makromoleküle. Dieses fand als Sonderveranstaltung in Uppsala statt.

Gehalten wurden eine Reihe von Plenarvorträgen. Die Vortragenden waren aufgefordert worden, aus ihrem Arbeitsgebiet zu berichten.

Es trugen vor:

L. Pauling, Pasadena (USA): Die stochastische Methode und die Struktur der Proteine.

K. Clusius, Zürich: Trennung von Isotopen durch Thermodiffusion¹⁾.

C. N. Hinshelwood, Oxford: Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.

H. Eyring, Utah (USA): Einige aktuelle Probleme der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten.

M. Letort, Nancy: Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenstoff.

S. R. de Groot, Utrecht: Die Thermodynamik irreversibler Prozesse in der physikalischen Chemie.

H. C. Urey, Chicago (USA): Einige chemische Probleme, bezüglich der Entstehung der Erde.

Ferner im Rahmen der Symposien:

K. Freudenberg, Heidelberg: Über die Konstitution des Lignins.

L. Ruzicka, Zürich: Von der Abietinsäure zum Lanosterol.

H. F. Lewis, Appleton (USA): Einige Probleme über die Allgemeine Verwendung von Holz als technischem Rohstoff.

J. W. Williams, Madison (USA): Sedimentationsanalyse und einige damit zusammenhängende Probleme.

In der Sektion Physikalische Chemie wurden etwa 280 Diskussionsvorträge gehalten. Zur gleichen Zeit fand das Symposium über Holzchemie mit etwa 100 Vorträgen statt. Dieses Programm konnte nur bewältigt werden, indem in bis zu 6 + 3 Parallelsitzungen gleichzeitig getagt wurde.

Aus den Vorträgen:

Thermodynamik

J. D. COX, Teddington: Die Verbrennungswärme von Pyridin und einigen seiner Derivate.

Die Verbrennungswärmen von hochgereinigtem Pyridin und einigen seiner Derivate wurden mit Hilfe eines Bombenkalorimeters bestimmt und aus den Meßdaten Enthalpie und freie Enthalpie für die Standardreaktion berechnet. Die letzteren wurden mit den latenten Verdampfungswärmern (aus genauen Dampfdruckmessungen) kombiniert, um die Bildungswärmen der Substanzen im Gaszustand zu erhalten. Durch Vergleich dieser Werte mit den Bildungswärmern, die aus Standard-Tabellen von Bindungsenergien und Dissoziationsenergien der Elemente in die Atome errechnet worden waren, wurden die Resonanzenergien der Pyridin-Derivate abgeleitet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen Paulings, der seine Rechnungen auf alte Daten der Verbrennungswärme gründete, wurden die so berechneten Resonanzenergien beträchtlich kleiner gefunden als diejenigen der entspr. Benzol-Derivate. Doch scheint es von anderem Gesichts-

¹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

punkt aus wahrscheinlich, daß die Resonanzenergien von Pyridin und Benzol in Wirklichkeit fast gleich sind. Wenn das zutrifft, dann benötigt entweder der gewöhnlich angenommene Wert für den Term der Bindungsenergie der C=N-Gruppe, der in der erwähnten Rechnung verwendet wurde, eine erhebliche Korrektur, oder die C=N-Bindungsenergie in einer gestreckten Kettenmoleköl unterscheidet sich merklich von der in einem sechszähligen Ring.

P. GROSS, C. HAYMAN und D. L. LEVI, Stoke Poges (England): Die Bildungswärme einiger Metallhalogenide.

Wegen der Unsicherheit der Werte für die Standard-Bildungswärme des Aluminiumfluorids wurde diese Größe calorimetrisch neu bestimmt. Es wurde dazu die Reaktionswärme zwischen Bleifluorid und Aluminium gemäß: $3 \text{ PbF}_{3(f)} + 2 \text{ Al}_{(f)} \rightarrow 2 \text{ AlF}_{3(f)} + 3 \text{ Pb}$ gemessen und daraus die Bildungswärme des Aluminiumfluorids abgeleitet. Bleifluorid wurde gewählt, weil seine Bildungswärme sehr gut bekannt und Blei und Aluminium ineinander unlöslich sind.

Die Reaktion wurde in einem Bombenkalorimeter ausgeführt, das mit gereinigtem Argon gefüllt war. Für die Bildungswärme von Aluminiumfluorid wurde so ein Wert von $355,9 \pm 0,1$ kcal gefunden. Dieser Wert unterscheidet sich erheblich von den früher angegebenen Werten zwischen 329 und 311 kcal. Zur Kontrolle der Messungen wurde die Wärmestönung der entspr. Reaktion zwischen Bleifluorid und Magnesium untersucht. Auf diese Weise wurde ein Wert für die Bildungswärme von Magnesiumfluorid erhalten, der befriedigend mit früher veröffentlichten thermochemischen Daten übereinstimmt.

F. G. WAELBROECK, Brüssel: Atomisierungswärme des Kohlenstoffs.

Der Dampfdruck des Kohlenstoffs wurde nach der Knudsen'schen Auströmungsmethode bestimmt, wobei das Verhältnis Öffnung/Oberfläche (w) zwischen $1/100$ und $1/22400$ variiert wurde. Bei konstanter Temperatur variiert der gemessene Druck P_w mit w und strebt im Fall des Kohlenstoffs dem Gleichgewichtsdruck zu, wenn $w \ll 1/1000$ wird. Aus den Versuchsdaten wurde die Sublimationswärme des Kohlenstoffs zu $141,7 \pm 6$ kcal bestimmt. Mit Hilfe eines thermochemischen Kreisprozesses wurde aus den Meßergebnissen die Dissoziationswärme des CO zu 227,5 kcal berechnet, während die spektroskopischen Angaben sowohl mit 227,05 wie mit 221,53 kcal im Einklang sein würden. Von den anderen möglichen, früher vorgeschlagenen Werten können 256,18 kcal (Gaydon, Brewer) und 210,82 kcal (Herzberg, Goldfinger, Noviski) ausgeschlossen werden.

O. KUBASZEWSKI, Teddington: Bestimmung der Dissoziationsdrücke bei festen Lösungen von Sauerstoff in Titan, Zirkonium und Vanadin.

Metalle der Gruppe IVa und Va bilden mit Sauerstoff feste Lösungen; deren Dissoziationsdrücke liegen so niedrig, daß sie mit den üblichen Methoden (z. B. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gleichgewicht) nicht bestimmt werden können. Dies gelingt aber, wenn die Metall-Sauerstoff-Legierungen mit Ca, Mg oder Ba in zugeschweißten Titan- oder Stahlbomben bei 900–1200 °C ins Gleichgewicht gebracht werden. Nach dem Auslaugen wird der Sauerstoff-Gehalt in dem Übergangselement nach der Vakuum-Schmelzmethode (Sloman) analytisch bestimmt. Aus diesen Daten und den Literaturangaben über die freie Bildungsenergie der Oxide der Erdalkalimetalle und der Übergangselemente werden die freien Enthalpie-Konzentrations-Kurven bei 1000 °C für die Systeme Ti/O, Zr/O und V/O berechnet.