

Abb. 1. Elektrochemische Oxidation von je 6 M CH₃OH, CH₂O und HCO₂H an Raney-Platin (Pt) und Wolframcarbid (WC).

Die inneren Oberflächen aller Elektroden betrugen 20 bis 30 m²/g und wurden vor und nach der elektrochemischen Messung mit einem dynamischen BET-Verfahren^[3] ermittelt. Als stationär wurden die Ströme betrachtet, deren Werte sich im Verlauf von 5 Stunden um nicht mehr als 3% änderten.

Durch eine etwas andere Technik der Elektrodenherstellung bei gleichbleibender Präparation des WC lassen sich auch sehr dünne (ca. 0.2 mm) und großflächige Elektroden herstellen, die annähernd die gleichen Aktivitäten aufweisen.

Eingegangen am 18. Dezember 1970 [Z 346]

[*] Dr. D. Baresel, Ing. W. Gellert, Dr. J. Heidemeyer und Dr. P. Scharner
Robert Bosch GmbH, Forschungsinstitut Berlin
1 Berlin 33, Forckenbeckstr. 9–13

[1] F. A. Pohl, Deutsche Offenlegungsschriften 1496 176 (1969) u. 1496 178 (1969); H. Böhm u. F. A. Pohl, Wiss. Ber. AEG-Telefunken 41, 46 (1968); F. A. Pohl u. H. Böhm, 3. Internat. Tagung Brennstoffzellen, Brüssel, Juni 1969, Tagungsbericht S. 180 und 183; Vortrag EDU-Tagung, Essen, 14. Oktober 1970.

[2] H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn u. G. Sandstede, Angew. Chem. 81, 748 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 757 (1969); H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Energy Conversion 10, 25 (1970).

[3] L. S. Ettre, N. Brenner u. E. W. Cieplinski, Z. physik. Chem. 219, 17 (1962); D. Baresel u. W. Gellert, Bosch Techn. Ber. 3, Heft 4 (1970).

Chrom als Katalysator bei der Ammoniak-Synthese

Von Rudolf Brill, Johannes Kurzidim und Ernst Ruch^[*]

Von Brill, Richter und Ruch^[1] war gezeigt worden, daß 1. eine starke Wechselwirkung zwischen N₂ und der (111)-Fläche des Eisens besteht und 2. die Wirkung von Eisen-Metall als NH₃-Katalysator auf der Adsorption von zur (111)-Fläche senkrecht orientierten N₂-Molekülen beruht, wobei infolge der Überlappung besetzter π -Orbitale von N₂ mit leeren Oberflächen-Orbitalen des Eisens eine Schwächung der N \equiv N-Bindung stattfindet, die die Reaktion des Moleküls mit Wasserstoff ermöglicht. Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann sollten auch andere Übergangsmetalle mit einer Atomanordnung gleicher Symmetrie und mit etwa gleichen Atomabständen wie auf (111) von Eisen katalytisch wirksam sein. Solche Bedingungen werden von der (111)-Fläche von Chrom-Metall erfüllt. Das Experiment hat die Richtigkeit der Prognose bewiesen. Der Kata-

lysatoren wurde durch Zersetzung von Dibenzolchrom hergestellt. Ergebnisse eines Versuches mit einer Cr-Oberfläche von ca. 30 cm² zeigt die Tabelle.

Tabelle. NH₃-Synthese: Katalysator Cr; T = 436.5 °C.

t = Verweilzeit (s); x = P_{NH₃}/P_{NH₄} (Gleichgewicht); k = Geschwindigkeitskonstante.

t	x · 10 ²	k · 10 ³
0.334	1.63	1.0
0.200	1.38	1.2
0.132	1.01	1.1
0.101	0.87 ₂	1.1

Die Geschwindigkeitskonstanten der NH₃-Bildung, bezogen auf die gleiche Oberfläche, sind von derselben Größenordnung wie für Eisen. Dies bestätigt den aus einer Reihe anderer Versuche^[2] abgeleiteten Mechanismus der NH₃-Synthese, wonach das erste Produkt N₂H ist, welches in der Folge weiter hydriert wird und schließlich dissoziiert.

Eingegangen am 9. Dezember 1970 [Z 347]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. R. Brill

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

Dr. J. Kurzidim

Jetzige Adresse: Schering AG, Werk Charlottenburg
1 Berlin 10, Tegeler Weg 28

Prof. Dr. E. Ruch

Institut für Quantenchemie der Freien Universität
1 Berlin 45, Holbeinstraße 48

[1] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[2] W. A. Schmidt, Angew. Chem. 80, 151 (1961); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 139 (1968); R. Brill, P. Jirů u. G. Schulz, Z. Physik. Chem. N. F. 64, 215 (1969).

Verallgemeinerung des isosbestischen Punktes

Von Ch. Chylewski^[*]

Eine einfache graphische Darstellung spektralphotometrischer Daten ermöglicht ähnliche Schlußfolgerungen wie das Auftreten isosbestischer Punkte, jedoch bei freier Wahl der Wellenlängen.

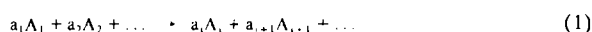
Die falsche Auffassung, daß das Auftreten isosbestischer Punkte (Punkte gleichbleibender Extinktion) in Scharen von Absorptionsspektren das Vorkommen von nur zwei absorbierenden Komponenten in dem untersuchten chemischen System beweise, ist weit verbreitet^[1]. Schläfer und Kling^[2] haben dafür die richtigen Bedingungen hergeleitet: Isosbestische Punkte weisen darauf hin, daß die Konzentrationsänderungen aller absorbierenden Komponenten linear zusammenhängen, wenn irgendein Parameter (pH, Zeit, Temperatur) variiert wird. Die Linearität folgt aus der Stöchiometrie, falls diese die Konzentrationen aller absorbierenden Komponenten durch eine einzige Reaktionsgleichung verknüpft. In der Kinetik bedeutet dies, daß die Reaktion nur einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hat und ihr Zeitgesetz sich daher durch eine einzige gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung beschreiben läßt. Über die Anzahl der beteiligten Stoffe sagen isosbestische Punkte nichts aus! Bei der Herleitung wird Gültigkeit des Beer-Gesetzes angenommen. Außerdem sollen alle absorbierenden Komponenten linear unabhängige Spektren ergeben – eine Bedingung, die in praxi nicht immer erfüllt ist.

Die Wellenlängen, bei welchen allenfalls isosbestische Punkte auftreten, sind durch die Absorptionsspektren der beteiligten Stoffe gegeben und bei der Untersuchung neuer Reaktionen nicht im voraus bekannt. Um sie zu finden, muß man daher jeweils das Absorptionsspektrum in einem breiten Wellenlängenbereich aufnehmen in der Hoffnung, daß sich mindestens einer

der gesuchten Punkte innerhalb dieses Intervalls befindet. Das beschränkt die Anwendung der Methode auf die Untersuchung langsamer Reaktionen. Zudem liegen die isobestischen Punkte manchmal in Spektralbereichen, in denen die Messung ungenau oder mit der verfügbaren Apparatur gar nicht möglich ist, oder in welchen geringe Verunreinigungen oder Nebenreaktionen stark stören. Schließlich mangelt es noch an Einrichtungen, um mehrere Spektren direkt übereinander zu registrieren, wie es für das Erkennen isobestischer Punkte nötig ist; durch Kopiervorgänge geht Zeit sowie Genauigkeit verloren.

Im folgenden sei der Satz bewiesen: Die Extinktion eines Systems werde bei zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 gemessen, und die Meßwerte werden in einem kartesischen Koordinatensystem gegeneinander aufgetragen. Es resultiert ein Punkt, dessen Lage von den Konzentrationen aller bei diesen Wellenlängen absorbierenden Komponenten des Systems abhängt. Wird nun ein Parameter, der diese Konzentrationen beeinflusst, kontinuierlich verändert, so bewegt sich der Punkt auf einer Geraden unter den gleichen Voraussetzungen, unter welchen isobestische Punkte auftreten.

Beweis: Die Reaktionsgleichung sei



a_i sind stöchiometrische Umsetzungszahlen, A_i die an der Reaktion beteiligten Stoffe (der Index ist hier im mathematischen und nicht im chemischen Sinn zu verstehen). Die Konzentration des Stoffes A_i sei c_i , die Anfangskonzentration c_i^0 . Wenn wir die Umsetzungszahlen auf der linken Seite von Gl. (1) als negativ ansehen und eine Reaktionslaufzahl X einführen^[3], so gilt während der ganzen Reaktion:

$$c_i = c_i^0 + a_i X \quad (2)$$

ϵ_i sei der auf 1 cm Schichtdicke normierte Extinktionskoeffizient des Stoffes A_i . Bei Gültigkeit des Beer-Gesetzes ist dann die Extinktion des Gesamtsystems bei jeder Wellenlänge gegeben durch

$$E = \sum_i \epsilon_i c_i = \sum_i \epsilon_i c_i^0 + X \sum_i \epsilon_i a_i \quad (3)$$

Stoffe, deren Konzentration bei der Reaktion unverändert bleibt (z. B. das Lösungsmittel), können formal berücksichtigt werden, indem man ihnen die Umsetzungszahl Null zuordnet.

Die Größen E und ϵ_i hängen von der Wellenlänge ab. Sie sollen bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 die Werte E_1 und $\epsilon_{i,1}$ bzw. E_2 und $\epsilon_{i,2}$ haben:

$$\begin{aligned} E_1 &= \sum_i \epsilon_{i,1} c_i^0 + X \sum_i \epsilon_{i,1} a_i \\ E_2 &= \sum_i \epsilon_{i,2} c_i^0 + X \sum_i \epsilon_{i,2} a_i \end{aligned} \quad (4)$$

Gl. (4) ist die Parameterdarstellung einer Geraden, aus der X eliminiert werden kann:

$$E_1 = \frac{(E_2 - \sum_i \epsilon_{i,2} c_i^0) \sum_i \epsilon_{i,1} a_i}{\sum_i \epsilon_{i,2} a_i} + \sum_i \epsilon_{i,1} c_i^0 \quad (5)$$

Damit ist bewiesen, daß zwischen E_1 und E_2 ein linearer Zusammenhang besteht.

Für die Praxis wichtiger ist die Umkehrung dieses Satzes, d. h. der Schluß von der Linearität der beobachteten Funktion auf die Anzahl der Reaktionslaufzahlen. Der Satz erweist sich als umkehrbar, wenn die Steigung der Geraden negativ ist. Diese Steigung ist – Stetigkeit der Spektren vorausgesetzt – offenbar eine stetige Funktion von λ_1 und λ_2 . Strebt nun z. B. λ_1 gegen λ_2 , so durchläuft die Steigung alle Werte zwischen einer negativen Größe und Eins, wird also bei mindestens einer Wellenlänge Null. Eine Gerade mit der Steigung Null entspricht aber einem isobestischen Punkt, dessen Existenz so indirekt bewiesen werden kann.

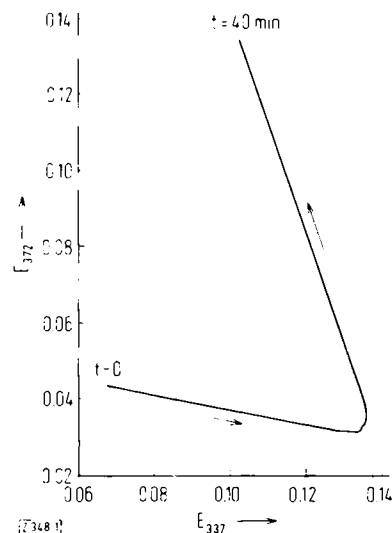


Abb. Beispiel einer Reaktion mit zwei Teilen, in welchen je ein Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist (Reduktion von Methylorange mit 1,2-Dihydro-2,3-dimethylchinoxalin im Überschuß bei pH = 0).

Hat die beobachtete Gerade eine positive Steigung, so ist das ein Hinweis, aber kein Beweis dafür, daß die Reaktion nur eine Laufzahl hat. Besonders wenig aussagekräftig ist die Gerade, wenn ihre Verlängerung durch den Nullpunkt oder nahe daran vorbeiführt. In diesem Fall ist es sehr wahrscheinlich, daß bei den beiden gewählten Wellenlängen vorwiegend derselbe Stoff absorbiert. Eine Gerade ergibt sich dann allein schon aufgrund des Beer-Gesetzes, unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktion.

Meßtechnik und Anwendungen: Wenn der zu variierende Parameter nicht die Zeit ist, ist die sukzessive Messung bei zwei Wellenlängen nicht schwierig. Zur Untersuchung einer Kinetik gibt es hingegen vier Möglichkeiten:

a) Gleichzeitige Extinktionsmessung bei zwei Wellenlängen. Geeignete Spektralphotometer sind erhältlich.

b) Abwechselnde Messung bei zwei Wellenlängen mit Interpolation der fehlenden Werte. Diese Methode hat sich in unserem Laboratorium bewährt. Pro Halbwertszeit der Reaktion genügen etwa 10 Wechsel. Mit einem Beckman-DB-G-Gerät kann man z. B. einmal pro Sekunde umschalten, wenn die beiden Wellenlängen nicht zu weit auseinanderliegen. Die Interpolation gelingt graphisch oder numerisch.

c) Abstoppen der Reaktion. Dies kommt vor allem bei photochemischen Untersuchungen infrage, bei welchen in regelmäßigen Zeitabständen Proben aus dem Bestrahlungsgefäß entnommen werden, wodurch die Photoreaktion in ihnen unterbrochen wird.

d) Wiederholung der Reaktion. Die Extinktion wird zuerst bei der einen Wellenlänge gemessen, dann an einem weiteren, möglichst gleichen Reaktandengemisch bei der zweiten. Für langsame Reaktionen ist davon abzuraten, da sich kinetische Daten oft nicht sehr genau reproduzieren lassen und man mit dem doppelten Aufwand weniger zuverlässige Ergebnisse bekommt als nach Methode b). Bei schnellen Reaktionen, wo ein Umschalten des Monochromators nicht infrage kommt und die in kurzer Zeit mehrmals reproduzierbar sind, haben wir die Methode erfolgreich angewendet.

Eingegangen am 26. November 1970 [Z 348]

[*] Dr. Ch. Chylewski
Ciba-Geigy Photochemie AG
CH-1701 Fribourg (Schweiz)

[1] G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Springer, Berlin 1962, S. 32.

[2] H. L. Schläfer u. O. Kling, Angew. Chem. 68, 667 (1956).

[3] X hat die Dimension einer Konzentration.