



Abb. 1. Elektrochemische Oxidation von je 6 M CH_3OH , H_2O und HCO_2H an Raney-Platin (Pt) und Wolframcarbid (WC).

Die inneren Oberflächen aller Elektroden betragen 20 bis $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 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, Johanns Kurzidim und Ernst Ruch^[*]

Von Brill, Richter und Ruch^[1] war gezeigt worden, daß 1. eine starke Wechselwirkung zwischen N_2 und der (111)-Fläche des Eisens besteht und 2. die Wirkung von Eisen-Metall als NH_3 -Katalysator auf der Adsorption von zur (111)-Fläche senkrecht orientierten N_2 -Molekülen beruht, wobei infolge der Überlappung besetzter π -Orbitale von N_2 mit leeren Oberflächen-Orbitalen des Eisens eine Schwächung der $\text{N}\equiv\text{N}$ -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-

lysator wurde durch Zersetzung von Dibenzolchrom hergestellt. Ergebnisse eines Versuches mit einer Cr-Oberfläche von ca. 30 cm^2 zeigt die Tabelle.

Tabelle. NH_3 -Synthese: Katalysator Cr; $T = 436.5^\circ\text{C}$.
 t = Verweilzeit (s); $x = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{NH}_3}$ (Gleichgewicht); k = Geschwindigkeitskonstante.

t	$x \cdot 10^2$	$k \cdot 10^3$
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 NH_3 -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 NH_3 -Synthese, wonach das erste Produkt N_2H ist, welches in der Folge weiter hydriert wird und schließlich dissoziert.

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. Jiru 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 Schlüssefolgerungen 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 Absorptionspektrien 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 Absorptionspektren der beteiligten Stoffe gegeben und bei der Untersuchung neuer Reaktionen nicht im voraus bekannt. Um sie zu finden, muß man daher jeweils das Absorptionspektrum in einem breiten Wellenlängenbereich aufnehmen in der Hoffnung, daß sich mindestens einer