

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Gasphasen-Analytik mit dem Photoelektronen-Spektrometer: Dicyan und Blausäure^[1]

Von Hans Bock, Bahman Solouki und Jörg Wittmann^[*]
Professor Werner Schultheis zum 75. Geburtstag gewidmet

Photoelektronen-Spektren gestatten, alle Koopmans-Radiokalkanzustände eines Moleküls zu beobachten; die Ionisationsbandenmuster repräsentieren einen molekularen „Fingerabdruck“. Überlappen sich die PE-Spektren verschiedener Moleküle nicht vollständig, und sind einzelne charakteristische Banden zu erkennen, so ist es möglich, das Fortschreiten einer Gasphasen-Reaktion visuell zu verfolgen: Die PE-Bandenmuster der Edukte verschwinden und die der Produkte erscheinen in Abhängigkeit von Reaktionspartner^[2a,b], Temperatur^[2c-e] und Druck^[2a]. Ein Vergleich der Bandenintensitäten von Edukt und Produkt gibt – lineare Abhängigkeit

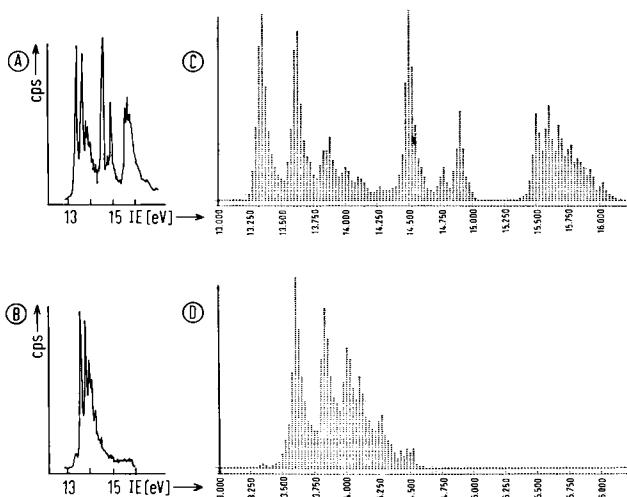


Abb. 1. PE-Spektren (12–17 eV) von NCCN/HCN-Gemischen in den Gasdruckverhältnissen 75:25 (A) und 2:98 (B) sowie ihre Computersimulation [3] (C) bzw. (D).

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki, Dipl.-Chem. J. Wittmann
Chemische Institute der Universität, Anorganische Chemie II
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

von der Konzentration vorausgesetzt – darüber hinaus Auskunft über Umsatz und Nachweisgrenzen.

Ausarbeitung und Anwendung einer PES-Gasphasenanalytik seien hier am Beispiel der giftigen Pseudohalogenderivate Dicyan und Blausäure erläutert. Diese Gase werden zunächst in einem an das PE-Spektrometer angeschlossenen 1-Liter-Rundkolben mit Manometer im variablen Druckverhältnis $P_{\text{NCCN}} : P_{\text{HCN}}$ gemischt und Spektren der Mischungsreihe aufgenommen (Abb. 1: (A) und (B)).

Lineare Abhängigkeit der PE-Bandenintensität vom Komponenten-Partialdruck vorausgesetzt, lassen sich die Spektren jedes Mischungsverhältnisses Computer-simulieren (Abb. 1: (C)+(D)). Für die Analyse benutzt man vorteilhaft die relativen Intensitäten der nadelartigen Signale bei 13.3 eV (NCCN) und 13.6 eV (HCN + NCCN). Wie ersichtlich können nur etwa 25 HCN in 75 NCCN, dagegen jedoch noch 2 NCCN in 98 HCN nachgewiesen werden (Abb. 1).

Mit der in 1–2 Tagen ausgearbeiteten PES-Analytik lassen sich Gasphasen-Reaktionen rasch aufklären: Erhitzt man z. B. in einem Strömungsrohr aus Quarz^[2b,e] Acetonitril und Dicyan, so ist ab 1300 K durch Anwachsen des 13.6 eV-Signals das Entstehen von HCN nachweisbar (Abb. 2: (A):↑). Wird bei gleicher Temperatur der H_3CCN -Druck verzehnfacht, so verschwinden die NCCN-Signale völlig (Abb. 2: (B):↓). Es treten keine neuen PE-Banden auf; außerhalb der Ofenzone scheidet sich ein Graphitfilm ab.

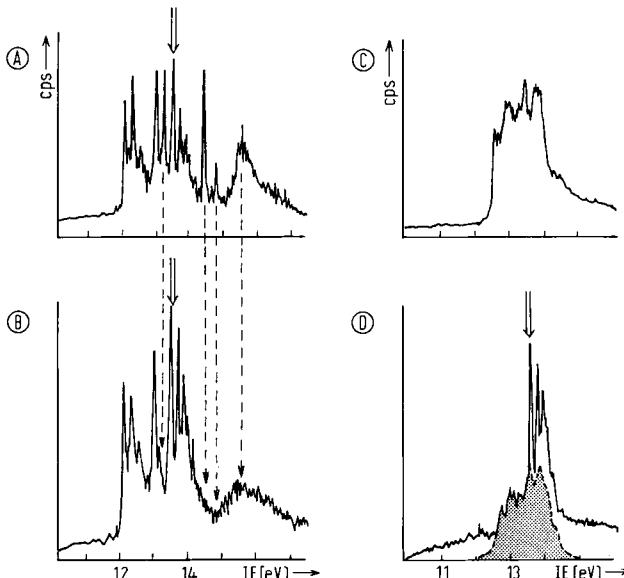
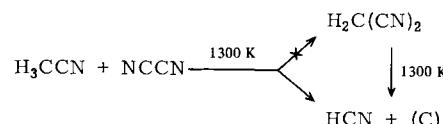


Abb. 2. PE-Spektren von auf 1300 K erhitzten $\text{H}_3\text{CCN}/\text{NCCN}$ -Gemischen, $P_{\text{H}_3\text{CCN}} : P_{\text{NCCN}} = 1 : 1$ (A) und 10 : 1 (B), sowie von Malonodinitril bei 300 K (C) und 1300 K (D).

Die thermische Reaktion von Acetonitril und Dicyan bei 1300 K führt also nicht zu Malonodinitril, sondern zu Blausäure und Kohlenstoff:



Unabhängig bestätigt die Pyrolyse von Malonodinitril bei 1300 K, daß die Verbindung bei dieser Temperatur bereits unter Graphitabscheidung in Blausäure zerfällt (Abb. 2: (C)+(D)).

Eingegangen am 8. September 1977 [Z 112a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] 9. Mitteilung über instabile Zwischenprodukte in der Gaspause. – 8. Mitteilung: *H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block, L. K. Revelle*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 287.
- [2] Vgl. z.B. a) *H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Steudel*, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 933 (1973); b) *B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. 98, 6054 (1976); c) *H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus*, ibid. 99, 1663 (1977); d) *H. Bock, S. Mohmand*, Angew. Chem. 89, 105 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 104 (1977); e) *H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, B. Solouki*, ibid. 89, 106 (1977) bzw. 16, 105 (1977).
- [3] Das auf PDP 11/40 adaptierte Fortran-IV-Programm steht auf Wunsch zur Verfügung.

Kupfer-katalysierte Cyanierung von Benzol in der Gasphase^[1, 2]

Von *Hans Bock, Bahman Solouki, Jörg Wittmann und Hans-Jürgen Arpe*^[*]

Professor Werner Schultheis zum 75. Geburtstag gewidmet

Dem Sturm und Drang in der Photoelektronen-Spektroskopie – Entwicklung der Methode, kommerzieller Bau hochauflösender Spektrometer, Messung der Ionisierungsmuster tausender Moleküle – folgt jetzt die Besinnung auf praktische Anwendungsmöglichkeiten^[3]: Aufbauend auf der gesammelten Erfahrung gelingt es beispielsweise, Gasphasen-Reaktionen im Strömungsrohr und gegebenenfalls heterogen katalysiert anhand fortlaufend aufgenommener PE-Spektren zu optimieren (Abb. 1).

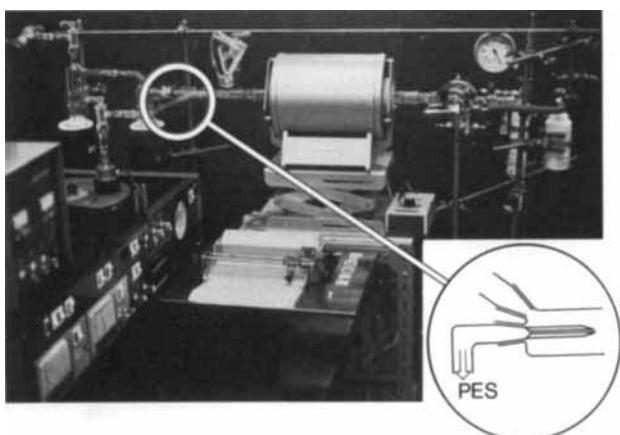
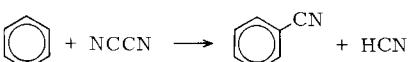


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen in präparativem Maßstab unter Variation von Druck und Temperatur [von rechts nach links: Stahl-Gasbomben (falls notwendig erwärmt), Mischkolben, regelbarer Ofen, Staurohr-Auslaß zum PE-Spektrometer, Kühlfallen, Ölpumpe].

In der Standardapparatur (Abb. 1) ermöglicht das in seiner Länge varierbare Kapillar-Staurohr, den Druck der bis zu 1500 K heißen Gase aus dem Reaktionsrohr bis 10³ fach auf den PE-Meßdruck von etwa 13 Pa zu reduzieren. In dieser Apparatur haben wir unter anderem – basierend auf der PES-Analytik für NCCN/HCN-Gemische^[1] – Benzol mit Dicyan thermisch umgesetzt. Die PES-Analyse in 50 K-Schritten ergibt, daß die Reaktion^[4]



oberhalb von 1300 K einsetzt (Abb. 2).

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki, Dipl.-Chem. J. Wittmann
Chemische Institute der Universität, Anorganische Chemie II
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. H.-J. Arpe
Hoechst AG
D-6230 Frankfurt am Main 80

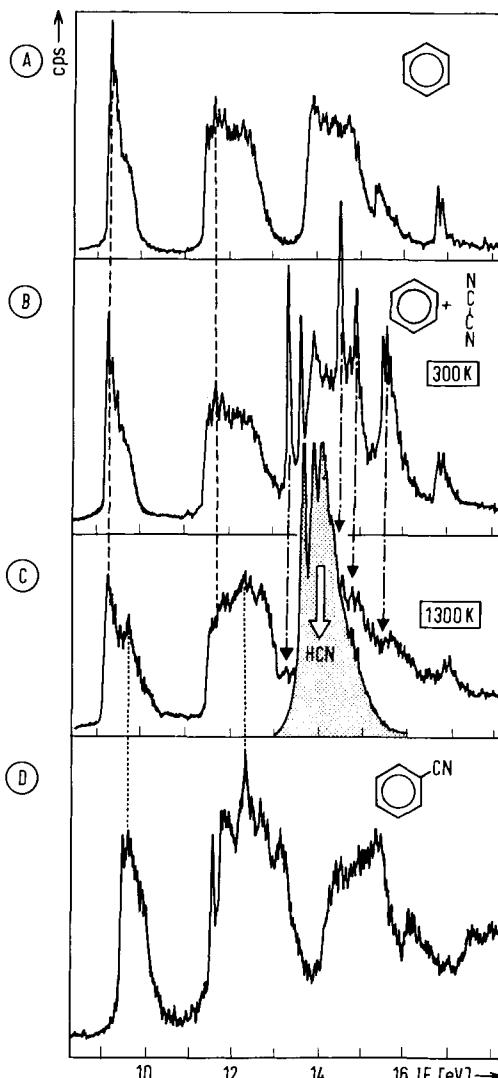


Abb. 2. PE-Spektren von Benzol (A), seinem Gemisch mit Dicyan bei 300 und 1300 K (B+C) sowie von Benzonitril (D) (Zuordnung: ↓ HCN, --- NCCN, - C₆H₆, C₆H₅CN).

Die PE-Spektren (Abb. 2) zeigen deutlich, daß im Benzol/Dicyan-Gemisch die Banden von NCCN bei 1300 K durch die von HCN ersetzt werden; gleichzeitig läßt sich Benzonitril nachweisen.

Mit dem Ziel, die hohe Reaktionstemperatur zu senken, wurden verschiedene Kupfer-Katalysatoren in Reihenversuchen getestet: Mit Cu/Al₂O₃ gelang eine Senkung um 700 K auf 600 K. Darüber hinaus zeigte sich, daß der Katalysator bei einer Temperatursteigerung auf 700 K plötzlich inaktiv und bei 800 K wieder aktiv wird – vermutlich als Folge einer vorübergehenden Belegung der aktiven Zentren mit Produkt oder mit unerwünschten Nebenprodukten.

Die Cyanierung von Benzol im präparativen Maßstab unter PES-optimierten Bedingungen (Standard-Apparatur, Cu/Al₂O₃, 10 Torr, 850 K) liefert bei einem Durchgang ca. 40 Gew.-% Benzonitril.

Eingegangen am 8. September 1977 [Z 112b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] 10. Mitteilung über instabile Zwischenprodukte in der Gaspause. – 9. Mitteilung: *H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann*, Angew. Chem. 90, 985 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 12 (1978).

[2] Vorträge *H. Bock*, IUPAC-Kongress, Tokio 8. 8. 1977; *B. Solouki*, GDCh-Hauptversammlung, München 14. 9. 1977.