

- L. Mock in A. P. Marchand, R. E. Lehr (Hrsg.): *Pericyclic Reactions*, Vol. 2, Academic Press, New York 1977, S. 141; d) A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2544; e) R. W. Hoffmann, W. Barth, R. Schüttler, B. Mayer, *ibid.* 119 (1986) 3297.
- [7] R. S. Atkinson, M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 2619, zit. Lit.
- [8] H. Sauter, H.-G. Hörster, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 991.
- [9] I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 103 (1984) 303.
- [10] Aus der Elementaranalyse (gef. C 50.16, H 2.12, N 41.37; (CN)_x, ber. C 46.14, N 53.86) kann man lediglich schließen, daß das Verhältnis C:N (1.4:1) ungefähr dem erwarteten entspricht; möglicherweise sind noch andere Stoffe eingebaut oder eingeschlossen. Das aus 1 bei höherer Temperatur gebildete braune Paracyan (CN)_x [11] ist ebenfalls schwierig zu analysieren [11b]. Es sei hier darauf hingewiesen, daß Diisocyanmethan CH₂(NC)₂, genau wie 3, bei -30°C polymerisiert [12].
- [11] a) T. K. Brotherton, J. W. Lynn, *Chem. Rev.* 59 (1959) 841; b) L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* 1954, 931.
- [12] R. Neidlein, *Angew. Chem.* 76 (1964) 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 382.
- [13] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Res.* 6 (1974) 45.
- [14] B. E. Mann in R. K. Harris, B. E. Mann (Hrsg.): *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1983, S. 96, zit. Lit.
- [15] D. Herbison-Evans, R. E. Richards, *Mol. Phys.* 8 (1964) 19.
- [16] *NBS Library Compilation*, disk library number 55, Finnigan Corporation, San José, CA, USA 1984.
- [17] a) Siehe [1], S. 859; b) W. Reichen, C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2618; c) C. Wentrup, U. Stutz, H. J. Wollweber, *Angew. Chem.* 90 (1978) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 688, zit. Lit.
- [18] P. A. Kraakman, E. T. J. Nibbering, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 43 (1987) 5109, zit. Lit.

Photochemische Reduktion von N₂ zu NH₃ in wäßriger Lösung in Gegenwart von CdS/Pt/RuO₂-Partikeln sowie des Anions [Ru(Hedta)N₂]^o als Katalysator

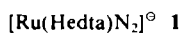
Von Mirza M. Taqui Khan*, Ramesh C. Bhardwaj und C. Bhardwaj

Die Reduktion von koordiniertem Distickstoff zu Ammoniak bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist in den letzten Jahren häufig untersucht worden^[1-3]. In allen Fällen verlief die Reduktion zu NH₃ oder N₂H₄ jedoch entweder stöchiometrisch oder erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln wie Natriumdihydronaphthylid^[4], Aluminium^[5], Ti(OH)₂, V^{II}, Mo^{III}, Nb^{III} und Ta^{III}^[6,7] oder mußte elektrochemisch^[8] bewerkstelligt werden. Geringe Ausbeuten an Ammoniak und Hydrazin wurden kürzlich durch einen Protonierungs/Elektrolyse-Cyclus unter Anwendung von [W(N₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂] gewonnen^[9,10]. Außerdem wurde über die Umsetzung von N₂ und H₂ zu NH₃ in Gegenwart von Ruthenium auf Aktivkohle mit 32 Gew.-% Kalium bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur berichtet^[11]. Auf diese Weise wurden 0.011 mmol NH₃ pro Gramm Katalysator und Tag gewonnen^[11]. Die Photoreduktion von N₂ zu NH₃ gelang auch mit TiO₂ oder Fe-dotiertem TiO₂^[12] oder mit einer Galliumphosphid-Photokathode^[13] und einer oxidierbaren Anode. Alle diese Photoreduktionen verlaufen über einen komplizierten, nur wenig verstandenen Mechanismus und verbrauchen große Mengen Anodenmaterial.

Eine wirklich katalytische Reduktion von Distickstoff bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur gelang jedoch bisher nicht. Ein offensichtliches Hindernis bestand in der mangelnden Verfügbarkeit von Redox-Elektronen,

deren Potential zur Reduktion von koordiniertem Distickstoff ausreicht. Solche Elektronen ließen sich bisher nur mit großem Energieaufwand in Form von elektrischem Strom oder aber mit großem Aufwand an teuren Reduktionsmitteln erzeugen^[2]. Das Problem könnte möglicherweise durch ein photokatalytisch wirksames System gelöst werden, das Photoelektronen zur Reduktion von koordiniertem Distickstoff zur Verfügung stellt.

Wir berichten hier über die photochemische Reduktion von N₂ zu NH₃ bei 1 atm N₂ und 30°C in wäßriger Lösung. Diese Reaktion gelingt in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems CdS/Pt/RuO₂ (Anregung durch sichtbares Licht; λ=505 nm) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-ruthenium(II)-Komplex 1



Hedta = Trianion der Ethylendiamintetraessigsäure

Die Ausbeute an Ammoniak betrug etwa 6.8 mol pro mol Katalysator 1 und Stunde. In Abwesenheit von 1 bewirkten die CdS/Pt/RuO₂-Teilchen die Photolyse des Wassers^[14]. In Abwesenheit von CdS/Pt/RuO₂ fand keine Reduktion von Distickstoff statt. 1 wurde nach 24 h unverändert zurückgewonnen; das wurde durch Elementaranalyse, Elektronen- und Schwingungsspektren des Komplexes sowie durch Cyclovoltammogramme vor und nach den N₂-Reduktionsexperimenten belegt.

Die Experimente zur photokatalytischen Reduktion von N₂ zu NH₃ wurden in einer wasserummantelten Glaszelle in wäßriger Lösung bei 30°C durchgeführt. Zunächst wurden 100 mg CdS/Pt/RuO₂-Pulver in einer 100-mL-Glaszelle in 25 mL einer wäßrigen Lösung von 1 suspendiert. Anschließend wurde das System mit 505-nm-Licht, entsprechend der Bandlücke des Photokatalysators von 2.2 eV, bestrahlt. Dazu diente eine 250-W-Xenonlampe mit 505-nm-Filter. CO₂-freier Stickstoff wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 150 mL min⁻¹ eingeleitet; das reichte aus, um während der gesamten Versuchsdauer eine vollständige Sättigung der Lösung mit N₂ zu gewährleisten. Während der Reaktion wurde das N₂-Gas durch Rühren gleichmäßig in der Lösung verteilt. Der größte Teil des gebildeten Ammoniaks ging in Lösung, bevor es in die mit Salzsäure beschickten Fallen entwich. Die Gesamtmenge an produziertem Ammoniak – in der Reaktionszelle und in den Fallen – wurde spektrophotometrisch nach Nessler bestimmt. In Abbildung 1 ist die Geschwindigkeit der Ammoniakbildung gegen die Reaktionsdauer – für verschiedene Konzentrationen des N₂-Komplexes 1 – aufgetragen. Die Ammoniakausbeute erreicht nach etwa 12 h ein Maximum; die Reaktion dauert mit leichten Abnahmen der Ausbeute bis zu 24 h. Nach Absorption des Ammoniaks besteht das Gas in den Fallen aus O₂ neben N₂ im Überschuß. Die Gase wurden bei maximaler NH₃-Produktion (nach ca. 7 h) eine Stunde lang aufgefangen. Der O₂-Gehalt der Mischung wurde durch Absorption in einer bekannten Menge von alkalischem Pyrogallol bestimmt; er beträgt etwa 0.7 mol pro mol NH₃. Dieser Befund bestätigt die Stöchiometrie der Reaktion:

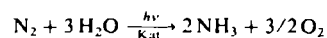


Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks von der Konzentration des N₂-Komplexes 1. Man erkennt, daß für kleine Katalysatorkonzentrationen die NH₃-Bildung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich des Katalysa-

[*] Prof. Dr. M. M. Taqui Khan, R. C. Bhardwaj, C. Bhardwaj
Coordination Chemistry and Catalysis Group
Central Salt & Marine Chemicals Research Institute
Bhavnagar-364 002 (Indien)

