

74. Leonid Andrussow:

Über die katalytische Oxydation von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak (ein Vergleich).

(Eingegangen am 9. Januar 1926.)

Auf Grund einer systematischen Untersuchung wurde von mir¹⁾ festgestellt, daß bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak zwei Gruppen von Reaktionen zu unterscheiden sind:

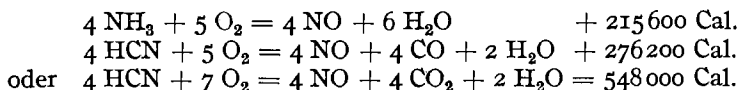
A. Die eigentliche Oxydation unter Bildung sehr reaktionsfähiger Zwischenprodukte (Nitroxyl), die weiter mit großer Geschwindigkeit (weniger als in 10^{-4} Sek.) zu Stickoxyd und Stickstoff führen.

B. Der thermische Zerfall des Reaktions-Substrates (NH_3) und -Produktes (NO), wie auch des Zwischenproduktes unter Bildung von reaktionsträgem Stickstoff; diese Reaktionen haben einen ganz anderen Zeitverlauf (über 100-mal kleinere Reaktionsgeschwindigkeit).

Eine vollständige Analogie findet man bei Verbrennung der Cyanwasserstoffsäure, die am Platin-Kontakt bei höheren Temperaturen von Hara und Sinozaki²⁾ und weniger eingehend von Wehrheim³⁾ und Zawadzki und Wolmer⁴⁾ untersucht⁵⁾ wurde.

In der Fig. 1 ist eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Ammoniak- und Cyanwasserstoffsäure-Verbrennung gegeben. Bei den Versuchen mit HCN muß man die Verschiedenheit und Inkonstanz der Bedingungen in Betracht ziehen: vor allem die schwankende Zusammensetzung und Inhomogenität des Gasgemisches und die Schwierigkeiten der Absorption. Bei meinen Versuchen mit NH_3 sind diese Nachteile durch Anwendung eines vollständig homogenen Gasgemisches und Kondensation der nitrosen Gase mittels flüssiger Luft weitgehend beseitigt. Die HCN-Oxydation wurde ferner noch nicht bei Temperaturen unter $450-500^{\circ}$ verfolgt; hier müssen die bei den NH_3 -Oxydationsversuchen (loc. cit.) erwähnten Störungen überwunden werden. Die Inhomogenität des Gasgemisches wirkt bei niedrigen Temperaturen besonders störend, weshalb die aufgezeichneten Versuchsergebnisse mit HCN bei Temperaturen unter 600° ungenau sind.

Schon nach den Bruttogleichungen verlaufen die Verbrennungen von Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure ähnlich:



Bei der Oxydation von HCN geht ein Teil des Sauerstoffs für die Verbrennung des CO zu CO_2 verloren; deshalb besteht hier eine größere Abhängig-

¹⁾ Andrussow, Z. Ang. 39, 321 [1926]; Dissertation, Berlin 1926.

²⁾ Hara und Sinozaki, The Technology reports of the Tohoku imp. univ. 5, 71—113; C. 1925, II 2124.

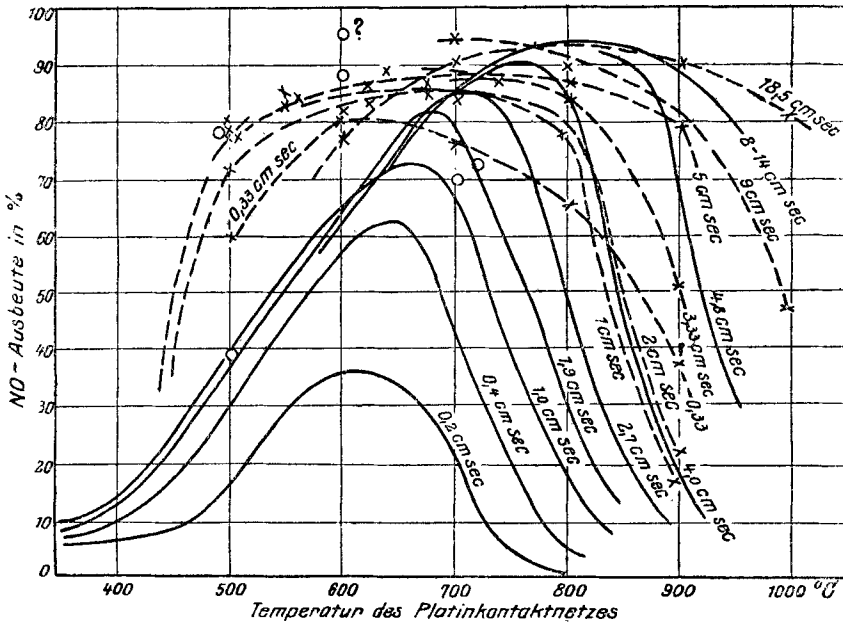
³⁾ Wehrheim, Dissertation, Darmstadt 1910. (Die Ergebnisse können wegen der ungenauen Daten nur qualitativ benutzt werden.)

⁴⁾ Zawadzki und Wolmer, Roczniki Chemji 1922, 158; C. 1924, I 1163.

⁵⁾ Die Arbeiten anderer Autoren rein qualitativer Art sind bei Hara und Sinozaki (loc. cit.) zitiert.

keit von der Sauerstoff-Konzentration als bei NH₃-Oxydation. Die starke Verminderung der Stickoxyd-Ausbeute bei der Oxydation mit Luft fängt an von 8.5 Prozentgehalt an HCN. Nach Hara und Sinozaki bildeten sich bei den Oxydationsversuchen mit über 30 % HCN in Luft Cyamelide, (HCNO)₂.

Fig. 1.
Kurven gleicher Strömungs-Geschwindigkeit (in cm-Sek.)⁶⁾.



— NH₃-Oxydation, Versuche von Andrussow⁷⁾.
 x—x—x HCN- „ „ „ Hara und Sinozaki⁸⁾.
 o o o o o o o o HCN- „ „ „ Zawadzki und Wolmer⁹⁾.

Man muß annehmen, daß die Oxydations- und Reduktionsprozesse am Katalysator im wesentlichen in Addition, innerer Umlagerung und Spaltung bestehen. Zieht man eine Parallele zu den Verbrennungen von HCN und NH₃, so kommt man zu folgenden möglichen Reaktionen¹⁰⁾:



⁶⁾ Über 500° wurden stets nur Spuren von HCN und NH₃ gefunden. Die Gasströmungs-Geschwindigkeit wurde auf 1 qcm des Kontaktnetzes, 0° und 760 mm bezogen.

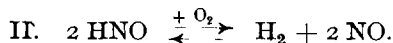
⁷⁾ Luft mit 8.3 % NH₃ (homogen, trocken); Platinnetz mit 3000 Maschen pro qcm aus 0.04 mm starkem Draht.

⁸⁾ Luft mit 3.5—5.0 % HCN; Platinnetz mit 1540 Maschen pro qcm aus 0.12 mm starkem Draht.

⁹⁾ Luft mit 3—6 % HCN; viermal zusammengelegtes Platinnetz mit 400 Maschen pro qcm.

¹⁰⁾ vergl. hier das in meiner zitierten Arbeit angegebene Schema. Das von A. Angeli (Ahrens Sammlung chem.-techn. Vorträge 13 [1908]) in wäßrigen Lösungen gefaßte, leicht zersetzliche Dioxy-ammoniak, NH(OH)₂ = NH₃O₂, kann als ein Hydrat des (noch nicht isolierten) Nitroxyls: HNO + H₂O, angesehen werden.

In beiden Fällen bildet sich Nitroxyl, so daß der weitere Verlauf der Reaktionen auf demselben Wege zu Stickoxyden führt:

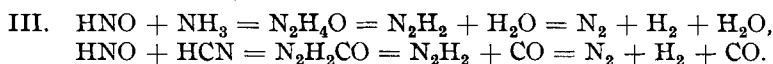


Diese Reaktionen (I und II) sind umkehrbar: durch Reduktion des Stickoxyds mit Wasserstoff kommt man zu Nitroxyl und dann (besser in Gegenwart von etwas Wasserdampf) zu Ammoniak; ist Kohlenoxyd vorhanden, so entsteht auch Cyanwasserstoffsäure.

Die Bildung des NH_3 ¹¹⁾ und HCN, neben N_2 aus NO konnte von mir qualitativ bestätigt werden; die quantitative Erforschung dieser Reduktionsprozesse in kinetischer Hinsicht wird auch zur weiteren Klärung der Oxydationsprozesse führen. Die Vermutung des Auftretens von Wasserstoff nach der Reaktion II¹²⁾ kann durch den Befund von Hara und Sinozaki (loc. cit.) bekräftigt werden; es wurde von ihnen bei der Oxydation von HCN die Bildung von 0.07 und 0.1% NH_3 colorimetrisch (in speziellen Versuchen bei 625–680°) festgestellt. Wasserstoff und Kohlenoxyd haben jedoch vielmehr die Tendenz, schnell mit Sauerstoff Wasser und Kohlensäure zu bilden, und somit ist in Gegenwart von Sauerstoff-Überschuß ihre reduzierende Wirkung auf Stickoxyde gering.

Plausibel ist auch die mir von Prof. Bodenstein vorgeschlagene Reaktion: $\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{HNO}_3$, wobei die gebildete Salpetersäure später in Stickoxyde und Wasser zerfällt.

Das Nitroxyl kann aber in Reaktionen eintreten, die zur Bildung von freiem Stickstoff führen, z. B.:



(Das sehr unbeständige [hypothetische] Diimid N_2H_2 zerfällt nach Raschig¹³⁾ sofort in N_2 und H_2 .) Durch solche Reaktionen kann man das Auftreten großer Mengen von Stickstoff bei niedrigen (unter 600°) Temperaturen erklären; mit steigender Temperatur gewinnt die zu Stickoxyden führende Reaktion das Übergewicht.

Die oben erwähnten Oxydations- und Reduktionsprozesse verlaufen am Katalysator mit großer Geschwindigkeit (Verweilzeiten unter 10^{-4} Sek.). Bei Temperaturen von 550° an und höher wird bei etwas größeren Verweilzeiten auch eine andere Gruppe (B) von zu Stickstoff führenden Reaktionen bemerkbar, die jedoch einen anderen Zeitverlauf zeigen¹⁴⁾. Man kann durch passende Vergrößerung der Gasströmungs-Geschwindigkeiten den Einfluß dieser Reaktionsarten ganz gering machen, was im technischen Betriebe von Wichtigkeit ist. Zu Reaktionen dieser Gruppe B gehört zunächst der thermische Zerfall von NH_3 , NO, (HNO), HCN unter Bildung von freiem Stickstoff. Der katalytische Zerfall von HCN in strömenden Gasen ist nich

¹¹⁾ Die NH_3 -Bildung bei Einwirkung von H_2 auf NO am Platin wurde beobachtet von Faraday, Ann. (Pogg.) **33** [1834]; Cooke, Chem. N. **58**, 103 [1888]; sowie von Sabatier und Senderens, C. r. **114**, 1429 [1892], **135**, 278 [1902].

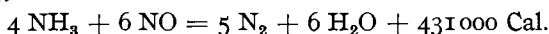
¹²⁾ Auch Baudisch und Mayer, B. **46**, 115 [1913], nehmen an, daß das sich in wäßrigen Lösungen bildende Nitroxyl in Stickoxyd und Wasserstoff zerfallen kann; der dabei entstehende naszierende Wasserstoff wirkt stark reduzierend.

¹³⁾ Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, 1922.

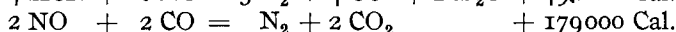
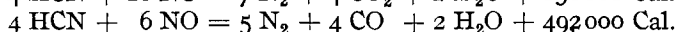
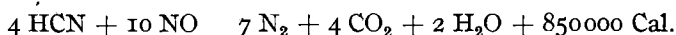
¹⁴⁾ siehe Näheres: Andrussow, loc. cit., Verlauf von Isothermen.

quantitativ untersucht worden. Nach Wartenberg¹⁵⁾ soll die Zerfallsgeschwindigkeit von HCN bedeutend kleiner sein als die von NH₃.

Es wurde von mir (loc. cit.) gezeigt, daß die am Platin von 500° an meßbare Reaktion:



durch den thermischen Zerfall des NH₃ und NO bedingt ist: der Isothermen-Verlauf ist im allgemeinen derselbe, wenn auch der Zerfallsgrad des NH₃-NO-Gemisches im Vergleich zu reinem NH₃ etwas erhöht ist. Die Reaktionen:



sind zwar noch nicht kinetisch untersucht; man muß aber auch hier dasselbe Verhalten erwarten.

Wie aus dem Kurvendiagramm ersichtlich ist, hat die Gasströmungsgeschwindigkeit bei der Cyanwasserstoffsäure-Oxydation einen etwas kleineren Einfluß auf die Stickoxyd-Ausbeute als bei der Ammoniak-Oxydation. Das muß in erster Linie dem großen angewandten Luftüberschuß, der anderen Beschaffenheit des Kontaktes, wie der geringeren Zersetzlichkeit der Cyanwasserstoffsäure zugeschrieben werden.

75. W. Borsche:

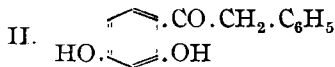
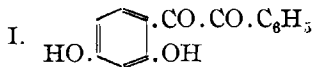
Studien über die Synthese von Phenol-ketonen nach Hoesch,

I.: W. Borsche und C. Walter: Über „Hydroxy-benzile“.

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Februar 1926.)

Im „Journal of The Chemical Society“¹⁾ ist vor kurzem eine Abhandlung von J. T. Marsh und H. Stephen über „Hydroxy-benzile“ erschienen, in der die Kondensation von Benzoylcyanid und einigen substituierten Benzoylcyaniden mit Resorcin und Phloroglucin nach der Methode von Hoesch beschrieben wird. Sie hat nach den Angaben der Verfasser zu den erwarteten Hydroxy-benzilen geführt. Von diesen ist das 2.4-Dioxybenzil (I) bereits von Finzi²⁾ durch Oxydation von 2.4-Dioxy-desoxy-



benzoin (II) mit Fehlingscher Lösung als braunes, amorphes Pulver vom Schmp. 239° erhalten und durch ein schön krystallisierendes Dioxim-dichlorhydrat vom Schmp. 155–156° näher charakterisiert worden. Das Präparat von Marsh und Stephen stimmt nun zwar im Schmelzpunkt mit dem Stoff von Finzi überein, ist aber in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen davon verschieden. Von diesen Unterschieden heben Marsh und Stephen besonders seine Farblosigkeit und seine Indifferenz gegen die üblichen Keton-Reagenzien hervor, die sich auch bei den übrigen von ihnen beschriebenen „Hydroxy-benzilen“ wiederfinden. Sie deuten sie durch die Annahme, daß

¹⁵⁾ Wartenberg, Z. a. Ch. **52**, 310 [1907].

¹⁾ Soc. **127**, 1633 [1925]; C. **1925**, II 1847.

²⁾ M. **26**, 128 [1905].