

erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 158°, der Mischschmelzpunkt mit dem synthetischem Präparat war 158.5°. Nach der sechsten Krystallisation war der Schmelzpunkt 159°, nach neun Krystallisationen 159.5—161°. Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Produkt: 159—161°.

Das ursprüngliche aus Robinobiose dargestellte Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{24} = -0.32 \times 10/0.1268 = -25.24^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Nach der dritten Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{17} = -0.29^\circ \times 10/0.0998 = -29.06^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Nach der sechsten Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{19} = 0.38^\circ \times 10/0.1108 = -34.30^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Nach der neunten Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.19^\circ \times 10/0.0480 = -39.58^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Demnach sind die synthetische und die aus Robinobiose dargestellte Substanz als identisch zu betrachten.

#### $\alpha$ -1-Chlor- $\beta$ -6-*l*-rhamnosido-*d*-galaktose-[1.5]-hexaacetat (I).

4.32 g 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-galaktose, 4.20 g Acetobrom-rhamnose und 1.60 g Quecksilberacetat werden in 60 ccm absol. Benzol bei 50° in 20 Min. in Lösung gebracht. Nach 4-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die Lösung 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird in 12 ccm absol. Äther gelöst, wobei rasch Krystallisation eintritt. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank werden die Krystalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 1.1 g. Schmp. 165.5—166.5°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der  $\alpha$ -Aceto-chlorgentiobiose. 0.3 g der Substanz wurden in 0.5 ccm Chloroform gelöst und durch Zusatz von 4 ccm absol. Äther umkrystallisiert. Erhalten 0.25 g vom Schmp. 166.5—167.5°.

0.0104 g: 1.736 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>15</sub>Cl (596.72). Ber. Cl 5.94. Gef. Cl 5.92.

$$[\alpha]_D^{21} = +1.00^\circ \times 10/0.1514 = +67.59^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Durch 2-stdg. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat auf dem Wasserbade gewinnt man daraus eine Heptaacetyl-rhamnosido-galaktose als farbloses Pulver vom Schmp. 84—85° (Sinterung bei 71°) und  $[\alpha]_D^{20}$ : —9.90° in Chloroform.

### 125. Leonid Andrussow: Über die katalytische Oxydation von Ammoniak, X. Mitteil., Erwiderung auf die Stellungnahme von J. Adadurow<sup>1)</sup>: „Zu Andrussows Theorie der katalytischen Gewinnung von Blausäure.“

(Aus Mannheim eingegangen am 14. März 1938.)

Der von mir beschriebene<sup>2)</sup> katalytische Verbrennungsprozeß von Ammoniak-Methan-Gemischen zu Blausäure, der nach der Bruttogleichung

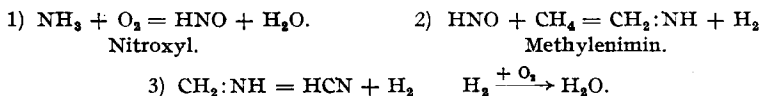


verläuft, wird von Adadurow bezüglich des vorgeschlagenen Mechanismus einer Kritik unterworfen.

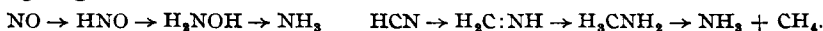
<sup>1)</sup> J. Adadurow, Ukrain. chem. Journ. 11, 237—249 [1936] (C. 1937 I, 3946).

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 48, 593 [1935].

Der Auffindung dieses Prozesses, der an Platin bei 1000° einen Umsatz von über 60% und eine Ausbeute von 90% Blausäure liefert, lag die Nitroxyl-Theorie als Arbeitshypothese zugrunde. Das gleiche gilt auch für die Stickoxydul-Synthese nach von Nagel. Nun sind nach der Nitroxyltheorie folgende Stufen als die wahrscheinlichsten anzunehmen:

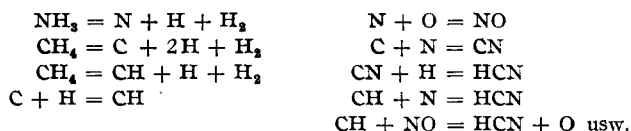


Es wurde von mir u. a. besonders<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, daß die Bildung von Nitroxyl und Methylenimin als erste Stufe der katalytischen Reduktion des NO zu NH<sub>3</sub> bzw. der Blausäure zu NH<sub>3</sub> + CH<sub>4</sub> zwangsläufig angenommen werden muß:



Von diesen Zwischenprodukten sind Hydroxylamin und Methylamin bereits gefunden worden. Die Oxydation sowie die Reduktion kann nur durch einen stufenweisen Verlauf erklärt werden.

Adadurow nimmt dessenungeachtet an, es handle sich bei der Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyd oder Blausäure um „einfachste elementare Akte“ des Zerfalls in die Komponenten, z. B.:



Nach seiner Meinung ist ferner meine Theorie „von thermodynamischer Seite ungerechtfertigt“, da weder Ammoniak noch Methan bei den hohen Temperaturen (1000°) beständig wären und in ihre Elemente zerfallen sollten. Als „Beweis“ hierfür zieht er u. a. einige Literaturdaten über Zerfalls-Gleichgewichte heran, nach welchen bei 1000° nur 0.024% NH<sub>3</sub> und 2.59% CH<sub>4</sub> unzersetzt bleiben dürften. Adadurow übersieht, daß man mit den von ihm zitierten Befunden in Übereinstimmung bleibt, sofern man den Faktor Zeit gebührend berücksichtigt. Die katalytischen Oxydationsreaktionen gehen am Platin so schnell vor sich — in einigen zehntausendstel Sekunden —, daß ein Zerfall in dieser kurzen Zeit nur in untergeordnetem Maße stattfindet. Wenn man die thermodynamischen Betrachtungen so anstellt, wie es Adadurow tut, so müßte auch die Bildung von Stickoxyden aus Ammoniak angezweifelt werden, denn auch diese zerfallen bei 1000° weitgehend. Dem widerspricht die Tatsache, daß durch Oxydation von Ammoniak Stickoxyde mit fast hundertprozentiger Ausbeute gewonnen werden. Genau das gleiche gilt für die Bildung von Blausäure.

Der Nachweis einer Hydroxylaminbildung<sup>3)</sup> bei der Verbrennung von Ammoniak bei Drucken von einigen Hundertstel mm Hg dürfte ebenfalls dafür sprechen, daß ein vorheriger Zerfall des Ammoniaks in die Elemente kaum für die Bildung von Stickoxyd verantwortlich gemacht werden kann. Übrigens kann m. E. das Auffinden von Hydroxylamin nicht die Annahme

<sup>2)</sup> M. Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. **41**, 466 [1935]; Angew. Chem. **47**, 364 [1934]; **48**, 327 [1935]; Trans. elektrochem. Soc. **71**, 353 [1937].

des Nitroxyls als Zwischenstufe ausschalten. Es ist doch auffallend, daß Hydroxylamin in der Bodensteinschen Versuchsanordnung neben viel Stickstoff und nur bei Temperaturen über 1100° gefunden wurde, die größte Ausbeute sogar bei 1350°. Bei diesen Temperaturen und bei niedrigen Drucken findet aber eine merkliche Verflüchtigung des als Katalysator angewandten Platins statt, und die Vermutung liegt nahe, daß an den gekühlten Gefäßwänden sich Platin fein zerstäubt niederschlägt und eine Reduktion des primär gebildeten Nitroxyls oder des Stickoxyds zu Hydroxylamin an der Gefäßwand katalysiert.

Es sei noch zu der von Adadurow aufgestellten Behauptung Stellung genommen, nach welcher diejenigen Katalysatoren, die den Ammoniakzerfall am besten beschleunigen, auch die höchsten Stickoxydausbeuten liefern. Hier sind jedoch zahlreiche Ausnahmen zu verzeichnen. So wird an metallischem Eisen keine gute Stickoxydausbeute erzielt, obgleich es Ammoniak sehr gut zersetzt. Daß Nickelnetze — ebenfalls hervorragende Katalysatoren für den Ammoniakzerfall — nur geringe Ausbeuten an Stickoxyd liefern, ist u. a. auch von Adadurow<sup>4)</sup> selbst festgestellt worden. Bei der Blausäuresynthese versagt Nickel gänzlich, was von mir eigens hervorgehoben wurde<sup>5)</sup>.

Wie frühere<sup>6)</sup> systematische Vergleichsversuche an Platinnetzen zeigten, wird Ammoniak z. B. bei 832° erst in 10<sup>-2</sup> Sek. zu 60% und bei 684° nur zu 15% zersetzt. Die Ammoniak-Oxydation verläuft schon in 10<sup>-4</sup> Sek. vollständig und kann auch bei 350° und kurzer Verweilzeit durchgeführt werden. Gerade bei tieferen Temperaturen ist die Annahme, daß der Zerfall von Ammoniak in die Komponenten und die weitere Oxydation des Stickstoffs zu Stickoxyden für den Mechanismus des Prozesses verantwortlich seien, sehr unwahrscheinlich. Erst bei Temperaturen über 1200° könnte der den Auffassungen von Adadurow zugrunde gelegte Zerfall des Ammoniaks, daneben aber auch der des Stickoxyds, in wirksame Konkurrenz zu den Oxydationsprozessen treten, dann aber nur unter Bildung von elementarem Stickstoff.

Bemerkenswert sind die von Adadurow<sup>7)</sup> neuerdings angenommenen, für die Stickoxydgewinnung „unerwünschten“, d. h. zu Stickstoff und Stickoxydul führenden Reaktionen:



Obgleich Adadurow einerseits die von mir vorgeschlagenen Zwischenstufen wie Nitroxyl, Diimid, Methylenimin ablehnt, da sie nicht isoliert werden konnten, muß er bei seinem Reaktionsschema eine ganze Reihe schlecht begründeter Annahmen heranziehen.

Die Nitroxyl-Theorie gibt m. E. auch heute noch am besten den komplizierten Mechanismus der katalytischen Ammoniak-Oxydation wieder, erhebt jedoch keineswegs den Anspruch auf Alleingültigkeit, wie Adadurow zu meinen scheint.

<sup>4)</sup> Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.] 8, 1321 [1935] (C. 1936 II, 3978). <sup>5)</sup> Angew. Chem. 48, 595 [1935].

<sup>6)</sup> Andrussow, Ztschr. angew. Chem. 39, 321 [1926]; B. 60, 2005 [1927].

<sup>7)</sup> Ztschr. chem. Ind. [russ.] 14, 738 [1937] (C. 1938 I, 144).