

Zum Mechanismus der Blausäuresynthese aus Ammoniak, Methan und Luftsauerstoff am Platinkontakt

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 13. Februar 1965)

Nach Untersuchungen von Thomas¹ entsteht Blausäure aus NH₃, CH₄ und Luftsauerstoff am Platinkontakt, wobei das Metall in kompakter Form, d. h. als Platinnetz verwendet werden kann. Die Umsetzung erfolgt gemäß der Bruttogleichung $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O}$ und gehört somit zu den typischen Oxidationsreaktionen, wofür das Platin sich als Katalysator besonders gut eignet. Die Reaktion beginnt zweifellos mit der Chemisorption der Substratpartner (*Sp.*) an der Katalysatoroberfläche, wobei man aber sofort auf Schwierigkeiten stößt, wenn man sich eine Affinität zwischen dem Platinmetall und *Sp.* in irgend einer Form vorstellen möchte. Man kommt der Sache näher, wenn man nach einer vom Verf. angegebenen Theorie² die Metalloberfläche als dualistisch betrachtet. Da Platin ein Edelmetall ist, bestehen seine aktiven Zentren überwiegend aus defektelektronischen (*def.*) Stellen mit Elektronenlücken, wobei man aber auch die im Unterschub vorhandenen donatorelektronischen (*don.*) Zentren mit quasifreien Elektronen nicht übersehen darf².

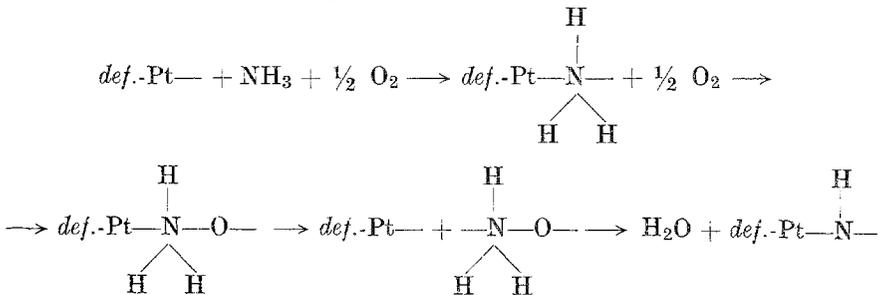
Wenn man zusätzlich noch berücksichtigt, daß die *don.*-Zentren latent kationisch und *Lewis*basisch sind, während die *def.*-Stellen latent anionische und *Lewis*saurere Eigenschaften haben³, dann bestehen für eine Erklärung der Chemisorption keine Schwierigkeiten mehr. So wird das basische bzw. kationische NH₃ naturgemäß an den *def.*-Pt-Zentren chemi-

¹ A. Thomas, Ann. Chimie [12] **4**, 258 (1949); L. Andrussov, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **18**, 45 (1951); vgl. A. Krause, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sc. chim. **8**, 301 (1960).

² A. Krause, Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 142 (1963); Mh. Chem. **96**, 95 (1965). Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **37**, 1031 (1963) und im Druck.

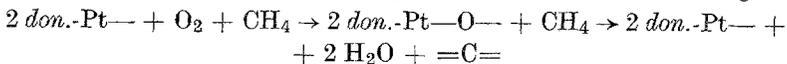
³ Vgl. A. Krause, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).

sorbiert und aktiviert (radikalisiert), woraufhin einer Anlagerung des latent anionischen Sauerstoffes nichts im Wege steht. Nach diesem Zusammenschluß werden aber die kationischen Eigenschaften des NH_3 soweit abgeschwächt, daß es kein Interesse mehr hat, am latent anionischen *def.*-Pt-Zentrum zu verbleiben und daher mitsamt dem O abgestreift, d. h. desorbiert wird. Das desorbierte Oxyammoniak-Biradikal unterliegt von sich aus einer internen Oxidation zu Imid, das infolge seiner basischen Eigenschaften am *def.*-Pt-Zentrum wieder Platz findet. Folgende Gleichung gibt darüber Auskunft, wobei hier die Bindungsstriche am N nicht nur Elektronenpaare, sondern auch biradikalische und andere Zwischenzustände symbolisieren sollen:



Hierzu ist noch zu bemerken, daß die Sauerstoffzufuhr ein gewisses Höchstmaß nicht überschreiten darf, da sonst NO entstehen würde.

Was geschieht nun in der gleichen Zeit an den *don.*-Pt-Zentren? Letztere sind für die direkte O_2 -Aktivierung zuständig. Nach seiner Chemisorption wird der Sauerstoff radikalisiert und ist in diesem Zustand, da er halbatomar und exponiert ist, sehr aktiv, weswegen die CH_4 -Molekeln, welche aufprallen, ohne weiteres oxydiert werden. Auch hier muß der Sauerstoffgehalt, wenn man die Bildung von CO_2 vermeiden will, im Reaktionsmedium genau reguliert werden, wofür übrigens das kompakte Platinmetall als Katalysator durchaus geeignet und sogar vorteilhaft sein dürfte. Man vergleiche zu diesen Ausführungen die nachstehende Gleichung:



Vorübergehend dürften im Zuge dieser Umsetzung C-Radikale auftreten, die aber einem sofortigen Zusammenschluß mit den Imidradikalen (s. die vorige Gleichung) unterliegen. Da nach diesen Veränderungen Blausäure entsteht, welche als Säure an dem latent sauren *def.*-Pt-Radikal keinen Halt findet, ist ihre Desorption unvermeidlich:

