
VERBRENNUNGSKATALYSATOREN IN DER ORGANISCHEN ELEMENTARANALYSE I. KATALYTISCHE VERBRENNUNGSAKTIVITÄT VON METALLEN UND METALLOXIDEN

V. PECHANEC

*Institut für organische Chemie und Biochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 166 10 Prag 6*

Eingegangen am 2. Januar 1973

Es wurde die systematische Untersuchung von Metallen und Metalloxiden zwecks Feststellung ihrer, auf Grund der niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans bewerteten katalytischen Verbrennungseffektes mit Rücksicht auf die Oberflächengröße des Reagens in der zu testenden Füllung, durchgeführt. Die höchste katalytische Verbrennungsaktivität zeigen Ru, Co_3O_4 , Rh, Ir, Pt, Ag, CuO, Cr_2O_3 , NiO, CdO, Mn_3O_4 , PdO und Fe_2O_3 .

Ein wichtiger Anteil der katalytischen Verbrennungsmethoden zur organischen Elementaranalyse ist im Verbrennungskatalysator zu erblicken, dessen Funktion vor allem darauf beruht, die quantitative Oxidation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der zu analysierenden organischen Substanz zu Kohlendioxid und Wasser zu erleichtern. Da man jedoch immer noch wenig sowohl über die grundlegenden Ursachen der Verbrennungsaktivität als auch über den Charakter der während der Verbrennung an der Katalysatorenoberfläche verlaufenden Vorgänge weiß, ist die Suche nach Verbrennungsreagentien eine empirische Angelegenheit; sie beruht auf der Herstellung von Präparaten, deren katalytischer Wirkungsgrad erst auf Grund des Einflusses, den sie auf den Verbrennungsverlauf der zu testenden Substanz aufweisen, festgestellt wird. So wurden im Lauf der Jahre zahlreiche Verbrennungskatalysatoren, beispielsweise¹⁻³⁰ gefunden.

Bisher wurde jedoch keine systematische Untersuchung von als Verbrennungsreagentien in Betracht kommenden Substanzen durchgeführt und selbst bei bekannten, ja sogar in der Praxis als Verbrennungskatalysatoren verwendeten Substanzen ist zum Großteil der Grad des Einflusses verschiedener Faktoren auf den Verbrennungseffekt nicht bekannt. Darüberhinaus sind zahlreiche, in der Literatur zusammengetragene Erkenntnisse über Verbrennungskatalysatoren häufig merklich widerstrebend^{7,11,22} oder sie sind zufolge der markanten Unterschiedlichkeit der Versuchsbedingungen zur Ergänzung der Gesamtcharakteristik von Verbrennungskatalysatoren nur beschränkt verwendbar. Daher wurde von uns ihre komplexe Untersuchung durchgeführt, die nicht nur auf die Beseitigung der angeführten Unklarheiten, sondern vor allem auf die praktischen Erfordernisse der organischen Elementaranalyse gerichtet ist. Die Bedingungen waren den Arbeitsbedingungen der analytischen Routine-Verfahren selbstverständlich möglichst nahe. Die neuen Erkenntnisse

bezüglich der Verbrennungskatalysatoren können selbstredend auch in anderen Bereichen, beispielsweise bei der Entfernung schädlicher Verbrennungsprodukte der Explosivmotoren, also wo als der Bestandteil des entsprechenden Prozesses die Verbrennung organischer Substanzen ist, zur Geltung kommen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vom Standpunkt der organischen Elementaranalyse und vor allem der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung kommen für das Testen des Verbrennungseffektes alle Verbindungen in Betracht, die bis etwa 800°C (obere Temperaturgrenze der katalytischen Verbrennung) im Sauerstoffstrom nicht flüchtig und gegen Kohlendioxid und Wasser inert sind. In dieser Arbeit werden von uns die Testergebnisse von Metallen und Metalloxiden vorgelegt, die nur ein Metallelement enthalten, und sie werden im weiteren als Einkomponentenreagentien bezeichnet.

Wahl der Reagentien und ihre Herstellungsweise

Von den einfachsten Verbindungen entsprechen den angeführten Bedingungen die Einkomponentenreagentien folgender Elemente: Be, Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, Pb, Bi, Th und U, von denen alle mit Ausnahme des Thuliums und Lutetiums von uns getestet wurden, demnach auch die Stoffe, deren guter Verbrennungseffekt unbestritten ist, beispielsweise C_3O_4 , CuO u. ä., da der Vergleich des Verbrennungseffektes von bisher nichtgetesteten Reagentien mit dem Wirkungsgrad bekannter Katalysatoren nur dann objektiv ist, wenn er unter gleichen Bedingungen bestimmt wurde. Bei den getesteten Reagentien handelte es sich entweder um handelsübliche, pulverförmige, analysenreine Präparate oder um Substanzen mit der Reinheitsbezeichnung „mindestens 99,8%“ (BeO , SiO_2 , Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Ga_2O_3 , GeO_2 , Y_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , PdO , PbO , SnO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , Ru , Ir , oder sie wurden mit Hilfe einiger folgender Verfahren aus analysenreinen Chemikalien hergestellt: 1. Durch im Luftstrom durchgeführte thermische Zersetzung von Oxalat in der Quarzröhre im elektrischen Ofen bei 350–400°C (MgO , CdO , ZnO , CeO_2 , ThO_2). 2. Durch thermische Nitratzersetzung in einer Porzellanschale an der Luft mittels Gasbrenners (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_3O_4 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , La_2O_3 , Bi_2O_3 , ZrO_2 , U_3O_8). 3. Durch Reduktion des Metalls aus der Lösung des entsprechenden Salzes u. zw. von $Ag + 0,5\% Al_2O_3$ (siehe³¹), Pt (siehe³²), Rh (siehe³³). 4. Durch Ausglühen des gefällten Hydroxids (Au siehe³²).

Sämtliche Reagentien wurden in einer Teilchengröße von 0,3–1 mm verwendet, wobei die pulverförmigen Präparate zuerst bei einem Druck von 250–300 atm gepreßt und dann gemahlen wurden. Da die Reagentien im Lauf der Herstellung verschiedenen Temperaturen ausgesetzt waren, wurden diese Unterschiede mittels ungefähr fünfstündigen Glühens aller Reagentien im elektrischen Ofen unter Sauerstoffströmung bei 700°C (meistverwendete Temperatur des katalytischen Verbrennens), ausgeglichen. Eine Ausnahme bildete Vanadin(V)-oxid, das nur bei 650°C (Smp. 690°C) geglüht wurde.

Wahl der Methode zur Bestimmung der katalytischen Verbrennungsaktivität

Von den möglichen Methoden zur Bestimmung der katalytischen Aktivität, z. B.³⁴, wurde von uns ein bei der Bestimmung des Verbrennungseffektes herkömmliches Verfahren herangezogen,

das auf dem Vergleich der niedrigsten Temperaturen, bei denen der Teststoff gerade quantitativ zu verbrennen beginnt, beruht. Da jedoch der Wirkungsgrad der Verbrennungsreagentien, wie aller heterogener Katalysatoren, markant von der Oberflächengröße abhängig ist, sind die niedrigsten Verbrennungstemperaturen nur dann als objektive Indexe des Verbrennungseffektes zu werten, wenn alle zu testenden Reagentien gleichgroße Oberflächen aufweisen. Da jedoch dieses Erfordernis schwer realisierbar ist, wurde von uns beim Vergleich der niedrigsten Verbrennungstemperaturen die Größe der Reagensoberfläche in den Füllungen berücksichtigt, wobei die spezifische Oberfläche durch die vereinfachte BET-Methode ermittelt wurde³⁵.

Wahl der Testbedingungen

Als Teststoff wurde von uns Methan gewählt, dessen Verwendung eine Reihe von Vorteilen in der niedrigen chemischen Reaktivität, der Wärmebeständigkeit und damit in der schwierigen Verbrennbarkeit aufweist²⁹. Er wurde einer Druckflasche entnommen und in der Konzentrationwelle dosiert (in der Praxis entspricht es dem schnellen Vergasen der zu analysierenden Substanz), die durch Injizieren des Methans durch die Wand eines Gummischlauchs in den Sauerstoffstrom erreicht wurde. Da sich jedoch unter den zu testenden Reagentien auch Metalle und nichtreduzierbare Oxide befanden, muß das Gasgemisch als solches genügend zur quantitativen Verbrennung des Methans erforderlichen Sauerstoff enthalten. Zur Erreichung der notwendigen Methanverdünnung, dessen Konzentration 33,3 Vol. % nicht überschreiten darf, gelangte ein früheres Verfahren³⁶ zur Anwendung und zwischen das Verbrennungsrohr und die Sauerstoffzuleitung (13–15 ml/min) wurden ausgebauchte Teile zweier 20 ml-Pipetten geschaltet. Bei dieser Anordnung gelangte in den Verbrennungsraum bei der Injizierung von 8 ml Methan in ca. 30 Sekunden die Konzentrationswelle, die maximal etwa 29 Vol. % enthält (bei der Injizierung von 10–60 Sekunden beträgt die maximale Methankonzentration 30–28%) und ihr Durchgang durch das Verbrennungssystem dauert annähernd 10 Minuten. Das aus Supremax oder Quarzglas bestehende, ca. 35 cm lange, der Form nach allgemein verwendete Verbrennungsrohr mit einem Innendurchmesser von 8–8,5 mm wurde in einer Länge von 4 cm mit dem zu testenden Reagens gefüllt und in einem 10 cm langen elektrischen Ofen so eingelegt, daß sich die Reagensschicht in seinem mittleren Teil befand, der gerade in der Länge von 4 cm überall die gleiche Temperatur aufweist. Der Ofen wurde über einen Reguliertransformator mit der Quelle einer stabilisierten Spannung verbunden und seine Temperatur wurde mit einem Pt/PtRh-Thermoelement dauernd kontrolliert.

Testverfahren

Nach Erhitzen der Rohrfüllung auf die durch Orientierungsversuche festgestellte Temperatur, bei der Methan zu verbrennen beginnt, wurde der gewogene Kohlendioxidabsorptionsapparat angeschaltet (der Wasserabsorptionsapparat war dauernd angeschlossen) und während etwa 30 Sekunden wurden in der Richtung des Sauerstoffstroms (13–15 ml/min) durch die Wand eines Gummischlauchs knapp vor den ausgebauchten Stellen 8 ml Methan in den Sauerstoffstrom (13–15 ml/min) injiziert. Nach 12 Minuten wurde der Kohlendioxidabsorptionsapparat abgenommen, auf herkömmliche Weise abgewischt, temperiert und gewogen. Die weiteren Tests wurden sukzessive bei einer stets um 20–40°C höheren Temperatur bis zur Erreichung der quantitativen Methanverbrennung durchgeführt. Aus den Gewichtszunahmen des Kohlendioxidabsorptionsapparats wurde der Anteil des verbrauchten Methans berechnet und in Abhängigkeit von der entsprechenden Temperatur graphisch ausgedrückt. Der auf diese Weise ausgedrückte Verlauf der Methanverbrennung weist bei allen Reagentien die charakteristische S-Kurvenform auf, (ihre Interpretierung z. B.³⁷). Aus diesen Diagrammen wurden dann mit einer Genauigkeit von

$\pm 5^{\circ}\text{C}$ die niedrigsten Verbrennungstemperaturen abgelesen, wobei sich beim Testen mit einer neuen Füllung des Vorratsreagens die Verbrennungstemperatur in Grenzen von $\pm 10^{\circ}\text{C}$, bei Reagentien aus verschiedenen Chargen um $\pm 30^{\circ}\text{C}$ bewegte. Die niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans sind zusammen mit der Oberflächengröße der Reagentien in den getesteten Füllungen in Tabelle I angeführt. Es muß aber daran erinnert werden, daß es sich bei den Verbrennungstemperaturen des Methans in Tabelle I in Wirklichkeit um Angaben über die Temperatur des Ofens in seinem mittleren Teil handelt, während die Temperatur des Katalysators während der Verbrennung um die Verbrennungswärme des Methans höher ist. Da jedoch der angeführte Umstand bei dem Testen aller Reagentien analog wirkt, wird dadurch die relative

TABELLE I

Niedrigste Verbrennungstemperaturen des Methans und Oberflächengröße der Reagentien in der Füllung

Reagens	Oberfläche des Reagens in der Füllung, m^2	Niedrigste Verbrennungstemperatur des Methans, $^{\circ}\text{C}$	Reagens	Oberfläche des Reagens in der Füllung, m^2	Niedrigste Verbrennungstemperatur des Methans, $^{\circ}\text{C}$
Berylliumoxid	78,2	660	Cadmiumoxid	3,0	530
Magnesiumoxid	4,1	650	Indium(III)-oxid	14,5	510
Aluminiumoxid	40,3	735	Zinn(IV)-oxid	19,5	500
Siliciumoxid	441	720	Lanthanoxid	16,6	510
Scandiumoxid	127	500	Cer(IV)-oxid	54,5	520
Titan(IV)-oxid	7,4	680	Praseodymoxid	27,8	510
Vanadin(V)-oxid	4,3	650	Neodymoxid	34,2	520
Chrom(III)-oxid	15,2	460	Samariumoxid	18,5	530
Mangan(II,IV)-oxid	0,9	560	Europiumoxid	20,2	540
Eisen(III)-oxid	6,2	510	Gadoliniumoxid	37,8	520
Kobalt(II,III)-oxid	1,4	430	Terbiumoxid	22,0	530
Nickel(II)-oxid	9,5	460	Dysprosiumoxid	25,6	530
Kupfer(II)-oxid	1,5	510	Holmiumoxid	17,9	560
Zinkoxid	5,3	590	Erbiumoxid	8,4	570
Gallium(III)-oxid	6,0	560	Ytterbiumoxid	15,2	570
Germanium(IV)-oxid	5,2	810	Hafniumoxid	28,0	530
Yttriumoxid	26,2	520	Tantal(V)-oxid	7,1	750
Zirkonium(IV)-oxid	30,0	580	Wolfram(VI)-oxid	16,3	740
Niob(V)-oxid	2,6	760	Iridium	3,6	400
Molybdän(VI)-oxid	0,7	770	Platin	2,6	390
Ruthenium	1,6	390	Gold	23,4	615
Rhodium	28,3	295	Blei(II)-oxid	1,3	710
Palladium(II)-oxid	37,2	420	Wismut(III)-oxid	0,5	760
Silber	4,2	440	Thoriumoxid	10,4	590
			Uran (IV,VI)-oxid	4,6	630

Bewertung ihres Verbrennungseffektes nicht beeinflusst. Beim Testen von wenig wirksamen Reagentien kann jedoch schon bei höheren Temperaturen spontanes Verbrennen des Methans ohne Katalysator erfolgen. Zur Feststellung des Anteils des auf diese Weise verbrannten Methans wurde früher der Verlauf seiner Verbrennung an wenig wirksamen Reagentien mit seiner Verbrennung im leeren Verbrennungsrohr verglichen. In diesem Fall ist jedoch der Aufenthalt des Gasgemisches in der leeren glühenden Zone etwa zweimal länger, als wenn sie mit dem Katalysator gefüllt ist, so daß die Verbrennungsbedingungen nicht gleichwertig sind. Eine Lösung besteht in der Füllung des Verbrennungsraums mit einem nichtaktiven Reagens, beispielsweise mit Quarzglassplittern. Da SiO_2 selbst bei der Oberflächengröße der Füllung von 441 m^2 nur geringen Wirkungsgrad aufweist (Tab. I), kann mit Recht vorausgesetzt werden, daß es sich bei der kompakten Form praktisch nicht geltend macht. Auf Grund des auf angeführte Weise ermittelten Verlaufs der Methanverbrennung wurde festgestellt, daß Methan bereits bei etwa 600°C spontan zu verbrennen beginnt. Da jedoch sein Verbrennungsanteil bis ungefähr 750°C sehr langsam anwächst (es werden ca. 7% Methan verbrannt), kann die Methanverbrennung auch an Reagentien, deren niedrigste Verbrennungstemperatur 750°C nicht übersteigt, praktisch als katalytische Verbrennung gewertet werden. Von 750°C an wächst jedoch der Anteil des verbrannten Methans schnell und quantitativ verbrennt es etwa bei 840°C . Bei der Verbrennung im leeren Rohr beginnt es bei 600°C zu verbrennen, schnelles Anwachsen des verbrannten Anteils erfolgt bei 660°C und quantitativ verbrennt es bei etwa 760°C .

Einfluß der Oberflächengröße auf die Verbrennungstemperatur

Um bei der Bewertung des Verbrennungseffektes der Reagentien auf Grund der niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans auch den Einfluß unterschiedlicher Oberflächengrößen

TABELLE II

Abhängigkeit der niedrigsten Verbrennungstemperatur des Methans von der Oberflächengröße des Reagens in der Füllung

Kobalt(II,III)-oxid^a

Verbrennungstemperatur des Methans,
°C

270 315 340 385 430 485 520

Oberflächengröße des Reagens
in der Füllung, m^2

62 25 12 4,8 1,7 0,5 0,2

Kupfer(II)-oxid^b

Verbrennungstemperatur des Methans, °C

370 440 660 760

Oberflächengröße des Reagens in der Füllung, m^2

35,2 12,8 2,5 0,4

^a Die einzelnen Präparate wurden durch fünfstündiges Glühen des Vorratsreagens (wurde durch thermische Zersetzung von Kobalt(II)-oxalat bei $300\text{--}350^\circ\text{C}$ hergestellt) in Sauerstoff bei $300, 500, 625, 750, 825, 900$ und 1050°C bereitet. ^b Die einzelnen Präparate wurden durch fünfstündiges Glühen des Vorratsreagens (wurde durch Fällen der siedenden Kupfer(II)-nitratlösung mittels wäßriger NaOH-Lösung hergestellt) in Sauerstoff bei $500, 700, 850$ und 1000°C bereitet.

berücksichtigen zu können (die Unterschiede bewegen sich in Grenzen von ca. zwei Größenordnungen), ist die Kenntnis des quantitativen Ausdrucks der angeführten Abhängigkeit erforderlich. Hierzu ist die Tabelle II behilflich, in der für verschiedene Co_3O_4 - und CuO -Präparate die Größe der Reagensoberfläche und die niedrigste unter Standardbedingungen ermittelte Verbrennungstemperatur des Methans angeführt sind. Wie aus den Ergebnissen in Tabelle II ersichtlich ist, hat die Verminderung der Oberflächengröße um eine Größenordnung Erhöhung der Temperatur der Methanverbrennung um $100\text{--}200^\circ\text{C}$ und umgekehrt zur Folge. Weil eine analoge Beziehung auch bei weiteren Katalysatoren gefunden wurde, wurde sie von uns, ausgehend vom Mittelwert 150°C , zur Berechnung der gefundenen Verbrennungstemperatur auf Werte verwendet, die einer gleichgroßen Oberfläche aller Reagentien in der zu testenden Füllung von ca. 10 m^2 entsprechen. Diese annähernde mittlere Oberflächengröße der zu testenden Reagentien in der Füllung wird in Tabelle I angeführt. Auf Grund der auf diese Weise gefundenen ansteigenden Verbrennungstemperaturen, bzw. auf Grund des sinkenden Verbrennungseffektes sind die getesteten Reagentien in Tabelle III angeordnet.

Die Gruppe der wirksamsten Reagentien mit der Verbrennungstemperatur des Methans von $300\text{--}500^\circ\text{C}$ schließt die Mehrzahl der bereits früher gut bekannten Verbrennungskatalysatoren, die Oxide der Elemente Cr, Mn, Fe, Co, Cu (z. B. ^{7,12,13,30}) und weiter Pt^{13,24} und Pd^{5,13} in sich ein. Der hohe Verbrennungseffekt der übrigen Platinmetalle bedeutet mit Rücksicht auf deren allgemein hohen katalytischen Wirkungsgrad für die verschiedensten Arten von chemischen Reaktionen wohl keine Überraschung. Es muß allerdings daran erinnert werden, daß die verwendeten und in der Arbeit als Metalle angeführten Elemente Rh, Ru und Ir beim Glühen im Sauerstoff bei 700°C bereits zu Oxiden oxidieren.

Die Reagentien der Gruppe mit der Verbrennungstemperatur des Methans von $500\text{--}600^\circ\text{C}$ können als durchschnittlich wirksame Verbrennungskatalysatoren angesehen werden. Hierher gehört die Mehrzahl der Seltenerdoxide, deren annähernd gleicher Wirkungsgrad mit Rücksicht auf ihre große chemische Verwandtschaft begreiflich ist. Es kann daher berechtigterweise vorausgesetzt werden, daß die nichtgetesteten Thulium- und Lutetiumoxide bezüglich ihrer katalytischen Aktivität keine Ausnahme bilden.

Der Verbrennungseffekt von Reagentien mit der niedrigsten, 600°C übersteigenden Verbrennungstemperatur des Methans ist bereits gering und ihre praktische Verwertung kommt nur bei gleichzeitiger Verwendung einer ihrer wichtigeren Eigenschaften in Betracht.

SCHLUSSFOLGERUNG

Da die katalytische Wirksamkeit der Verbrennungsreagentien markant von der Oberflächengröße abhängig ist, muß zur Bewertung ihrer Aktivität auf Grund der niedrigsten Verbrennungstemperaturen auch die Oberflächengröße und deren Einfluß auf die Verbrennungstemperatur bekannt sein. In der Vernachlässigung der Abhängigkeit ist wahrscheinlich eine der häufigsten und gewichtigsten Ursachen der widerstreitigen Bewertung der Wirksamkeit der Verbrennungsreagentien in den früheren Arbeiten zu erblicken. Am besten kann dies am Beispiel des Kupfer(II)-oxids dokumentiert werden (Tab. II), das bei der Bewertung nur auf Grund der niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans mit gleicher Berechtigung ebenso unter die wirksamsten (niedrigste Verbrennungstemperatur des Methans 370°C), als auch unter die am wenigsten wirksamen Verbrennungskatalysatoren (niedrigste Verbrennungstemperatur des Methans 760°C) eingereiht werden kann. Es muß allerdings daran

TABELLE III

Einreihung der Reagentien auf Grund des sinkenden, einer gleichgroßen Oberfläche entsprechenden Wirkungsgrades

Reagens	Niedrigste, 10 m ² Oberflächengröße entsprechende Verbrennungstemperatur des Methans, °C
Ru, Co ₃ O ₄ , Rh, Ir, Pt	300—400
Ag, CuO, Cr ₂ O ₃ , NiO, CdO, Mn ₃ O ₄ , PdO, Fe ₂ O ₃	400—500
Ga ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , SnO ₂ , ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Pr ₂ O ₃ , U ₃ O ₈ , Tb ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , ThO ₂ , HfO ₂ , Ho ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃	500—600
MgO, PbO, V ₂ O ₅ , MoO ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Sc ₂ O ₃ , Au	600—700
Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , GeO ₂ , WO ₃ , BeO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	höher als 700

erinnert werden, daß der Sinn der festgestellten Beziehung zwischen der Verbrennungstemperatur und der Oberflächengröße lediglich auf der Beihilfe zu objektiverer Bewertung des Verbrennungseffektes beruht. In keinem Fall kann sie zur Berechnung der präzisen Verbrennungstemperatur dienen. Hauptsächlich aus dem Grund, daß der größenordnungsmäßigen Änderung in der Oberflächengröße die Änderung in der niedrigsten Verbrennungstemperatur des Methans im breiten Intervall von 100—200°C entspricht, ist der konkrete Temperaturwert ziemlich veränderlich und ist nicht nur von der Art des Reagens sondern auch von seiner Herstellungsweise, von der Temperatur des Glühens u. ä. abhängig. Dies ist dadurch gegeben, daß die katalytische Wirksamkeit nicht der Gesamtoberfläche, sondern nur einigen seiner Teile — den Aktivzentren — direkt proportional ist³⁴. Daher sind die niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans nur als annähernde Angaben zu werten. Trotz dieser Annäherung bieten sie jedoch hinsichtlich des Verbrennungseffektes der Reagentien präzisere Informationen als es bei den experimentell gefundenen Daten der Fall ist, und zwar in den Fällen, in denen sich die zu vergleichenden Reagentien wesentlich in der Oberflächengröße unterscheiden. Mit Rücksicht auf die angeführte Annäherung der Berechnung sind daher die niedrigsten Verbrennungstemperaturen

des Methans in Tabelle III nur in breiteren, für die Praxis aber vollkommen ausreichenden Intervallen angegeben. Hinsichtlich der Verwendungsmöglichkeit entscheidet nicht allein der Verbrennungseffekt, sondern es spielen auch weitere Eigenschaften, wie beispielsweise die Beständigkeit des Verbrennungseffektes, das reaktionsträge Verhalten des Reagens gegen Störelemente u. ä. eine ausnehmend mitentscheidende Rolle. Die angeführten Ergebnisse müssen daher vorderhand als zur Orientierung verwertbar angesehen werden, deren Aufgabe darin besteht, die Wahl der wirksamsten Reagentien für die weitere Untersuchung sowohl als den Verbrennungseffekt beeinflussender Faktoren als auch weiterer, für die praktische Nutzung wichtiger Eigenschaften zu erleichtern; dies wird der Inhalt der nächsten Arbeit sein.

LITERATUR

1. Liebig L.: *Anleitung zur Analyse organischer Körper*. Braunschweig 1837.
2. Kopfer F.: *Z. Anal. Chem.* 7, 1 (1878).
3. Dudley W. L.: *Ber.* 21, 3172 (1888).
4. Dennstedt M.: *Ber.* 30, 1590 (1897).
5. Jacobsen A., Landesén G.: *Ber.* 40, 3217 (1907).
6. Bekk J.: *Ber.* 46, 2574 (1913).
7. Kurtenacker A.: *Z. Anal. Chem.* 50, 548 (1911).
8. Yant W. P., Hawk C. O.: *J. Am. Chem. Soc.* 49, 1454 (1927).
9. Campbell J. R., Gray T.: *J. Soc. Chem. Ind.* 49, 447 T (1930).
10. Walker I. F., Christensen B. E.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 7, 9 (1935).
11. Elovíč S. Ju., Žabrova G. M., Margolis L. Ja., Roginskij S. Z.: *Dokl. Akad. Nauk UdSSR* 52, 425 (1946).
12. Stein K. C., Feenan J. J., Thompson G. P., Shultz J. F., Hofer J. E., Anderson R. B.: *Ind. Eng. Chem.* 52, 671 (1960).
13. Anderson R. B., Stein K. C., Feenan J. J., Hofer L. J. E.: *Ind. Eng. Chem.* 53, 809 (1961).
14. Körbl J.: diese Zeitschrift 20, 948 (1955).
15. Horáček J., Körbl J.: *Chem. Ind. (London)* 1958, 101.
16. Horáček J., Körbl J.: *Mikrochim. Acta* 1959, 303.
17. Horáček J., Körbl J., Pechanec V.: *Mikrochim. Acta* 1960, 294.
18. Horáček J., Pechanec V., Körbl J.: diese Zeitschrift 27, 1254 (1964).
19. Rusanevič N. F.: *Ž. Obšč. Chim.* 6, 520 (1936).
20. Synek L., Večeřa M.: diese Zeitschrift 23, 331 (1958).
21. Večeřa M., Synek L.: *Mikrochim. Acta* 1960, 208.
22. Večeřa M., Šnobl D., Synek L.: *Mikrochim. Acta* 1961, 370.
23. Večeřa M.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 26, 511, (1961).
24. Večeřa M.: *Z. Anal. Chem.* 208, 15 (1965).
25. Kainz G., Hainberger L.: *Z. Anal. Chem.* 169, 406 (1959).
26. Kainz G., Horwatitsch H.: *Z. Anal. Chem.* 176, 18 (1960).
27. Kainz G., Horwatitsch H.: *Z. Anal. Chem.* 176, 175 (1960).
28. Kainz G., Horwatitsch H.: *Z. Anal. Chem.* 177, 321 (1960).
29. Kainz G., Horwatitsch H.: *Mikrochim. Acta* 1960, 917.
30. Kainz G., Horwatitsch H.: *Mikrochim. Acta* 1962, 7.
31. Pechanec V., Horáček J.: *Mikrochim. Acta* 1966, 357.

32. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, II. Band. Enke, Stuttgart 1960.
33. Zelinsky N. D., Turowa-Pollak M. B.: *Ber.* 58, 1298 (1925).
34. Jungers J. C.: *Chemická kinetika*. Academia, Prag 1963.
35. Kljačko-Gurvič A. L.: *Izv. Akad. Nauk UdSSR* 1961, 1884.
36. Pechanec V., Horáček J.: *diese Zeitschrift* 35, 2749 (1970).
37. Wicke E.: *Chem. Ing. Tech.* 29, 305 (1957).

Übersetzt von K. Grundfest.