

**DAS MIT 2,5—5% ALUMINIUMOXID  
AKTIVIERTE GEFÄLLTE KUPFER(II)-OXID  
ALS WIRKSAMER VERBRENNUNGSKATALYSATOR  
IN SAUERSTOFF- UND INERTER ATMOSPHERE\***

V. PECHANEC und J. HORÁČEK

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

Eingegangen am 26. Februar 1976

*Prof. Dr. S. Škramovský zum 75. Geburtstag gewidmet.*

Es wurde der Einfluß der Zugabe von Be-, Mg-, Al-, Ti-, Cr-, Mn-, Co-, Ni-, Zn-, Cd-, La-, Ce-, Pb-, U-Oxiden und von Metallen (Ag, Pt) auf den Verbrennungswirkungsgrad des gefällten Kupfer(II)-oxids ermittelt. Markant wird er nur von Aluminiumoxid erhöht, das bei einem Gehalt von 2,5—5% die Verbrennungstemperatur des Methans bis um 200°C vermindert. Beim vorgeschlagenen Katalysator handelt es sich um das wirkungsvollste, bisher bekannte Verbrennungsreagenz in inerten Atmosphäre.

Die porösen Präparate des Kupfer(II)-oxids gehören zu den wirkungsvollsten Verbrennungskatalysatoren bis zur Temperatur von 650°C (siehe<sup>1-5</sup>). Nach Ausglühen auf höhere Temperatur besteht jedoch ihr Nachteil im plötzlichen, durch Sintern der Oberfläche verursachten<sup>5-6</sup> Absinken des Verbrennungswirkungsgrades. Da jedoch Kupfer(II)-oxid, namentlich in inerten Atmosphäre, dauernd zu den wichtigen Verbrennungskatalysatoren gehört (z.B. bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas), wurde von uns der Versuch gemacht, ein aktiviertes, auch bei höheren Temperaturen hinreichend wirkungsvolles Reagens herzustellen.

### EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Da wir bei der Herstellung des aktivierten Kupfer(II)-oxids von seiner wirkungsvollsten Form, also vom gefällten Präparat<sup>1-5</sup> ausgehen wollten, beschränkte sich die Auswahl der Aktivatoren auf Substanzen, die aus der alkalischen Lösung zusammen mit Kupfer(II)-oxid als Hydroxide (hydratisierte Oxide) gefällt werden. Es wurden die Zugaben von Salzen der Elemente Be, Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, La, Ce, Pb, U, Ag, Pt, und zwar in solchen Mengen, zugegeben daß das resultierende Präparat ca. 3% Aktivator in Form des Oxids, bzw. des Metalls (Ag, Pt) enthielt, überprüft. Die Reagentien wurden durch Fällen der analysenreinen, siedenden wäßrigen

\* III. Mitteilung der Serie Verbrennungskatalysatoren in der organischen Elementaranalyse; II. Mitteilung: diese Zeitschrift 39, 431 (1974).

Kupfer(II)-nitrat- und der Salzlösung eines der oben angeführten Elemente, u. zw. am häufigsten das analysenreine Nitrat mittels analysenreiner Natriumhydroxidlösung hergestellt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird ungefähr 10 Minuten gekocht, durch Dekantieren gereinigt, filtriert, bei 150°C getrocknet und auf Teilchen von 0,3–1 mm zermahlen. Die erforderlichen Anteile werden 5 Stunden in Sauerstoff bei 500 und 800°C geglüht<sup>5</sup>, worauf ihr Verbrennungswirkungsgrad durch Bestimmen der niedrigsten Temperatur der gerade quantitativen Verbrennung von 8 ml Methan im Sauerstoffstrom (13–15 ml/min) auf einer 4 cm langen Reagensschicht ermittelt wird (der Testvorgang wurde bereits in einer früheren Arbeit beschrieben<sup>4,7</sup>).

Auf Grund unserer Feststellung sind alle, bei 500°C geglühten Reagentien weniger wirkungsvoll (sie verbrennen Methan zwischen 370–440°C) als „reines“ gefälltes Kupfer(II)-oxid, welches Methan bei 360°C verbrennt. Bei den bei 800°C geglühten Präparaten ist lediglich das Reagens mit Aluminiumoxid wirkungsvoller (verbrennt Methan bei 460°C) als „reines“ gefälltes Kupfer(II)-oxid, das Methan bei 610°C verbrennt. Da die Verminderung der Verbrennungstemperatur des Methans um 150°C sehr markant ist, richteten wir unser Augenmerk auf die Feststellung des optimalen Aluminiumoxidgehaltes.

Mittels des oben beschriebenen Vorgangs wurde das mit 1, 2, 3, 4, 5, 7 und 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefällte Kupfer(II)-oxid hergestellt. Die erforderlichen Anteile wurden fünf Stunden im Sauerstoffstrom im elektrischen Ofen bei Temperaturen von 500, 600, 700, 750, 800, 850, 900 und 1000°C geglüht, wobei ihr Verbrennungswirkungsgrad festgestellt wurde. Wie aus den gefundenen Ergebnissen (Abb. 1) hervorgeht, genügt für Arbeitstemperaturen von 500–850°C ein Gehalt von annähernd 2,5%, für 900–1000°C ein Gehalt von ungefähr 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Da jedoch das Waschen des Kupfer(II)-oxidniederschlags mit dem voluminösen, hydratisierten Aluminiumoxid zeitlich anspruchsvoll ist, wurde von uns das Reagens für Laboratoriumsgebrauch weiterhin mittels des angeführten Verfahrens durchgeführt, bei dem zuerst nur das Kupfer(II)-oxid und erst nach seiner Reinigung durch Dekantieren das hydratisierte Aluminiumoxid gefällt werden, wobei der resultierende Niederschlag bereits ohne weiteres Waschen verarbeitet wird.

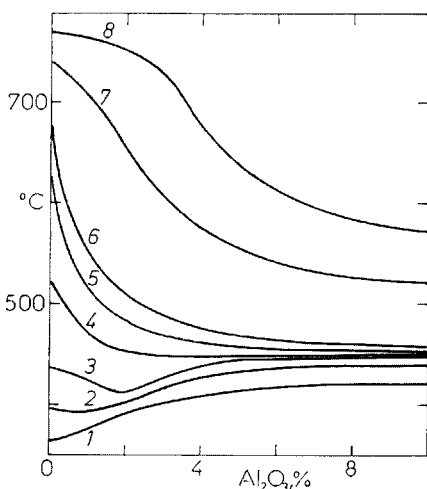


ABB. 1

Abhängigkeit der niedrigsten Verbrennungstemperatur des Methans (Y-Achse) vom Gehalt des Aluminiumoxids in Gew.% (X-Achse)

Das Reagens wurde geglüht bei der Temperatur °C 1 500°, 2 600°, 3 700°, 4 750°, 5 800°, 6 850°, 7 900°, 8 1000°.

Herstellung des gefällten, mit 2,5 (5) %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aktivierten Kupfer(II)-oxids

Der siedenden, wäßrigen, analysenreinen Lösung von 483 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 3 l destilliertem Wasser wird unter Rühren eine heiße, analysenreine Lösung von 165 g NaOH in 500 ml destilliertem Wasser zugegeben, worauf nach 5–10 minutigem Kochen der Niederschlag durch Dekantieren gereinigt wird. Danach wird der Kupfer(II)-oxidsuspension eine analysenreine Lösung von 30 (60) g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml destilliertem Wasser und unter Rühren eine analysenreine Lösung von 15 (30) g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml destilliertem Wasser zugesetzt. Der resultierende Niederschlag wird filtriert, getrocknet, geglüht und zermahlen. Der Verbrennungswirkungsgrad des aktivierten und gleichzeitig auch des gefällten Kupfer(II)-oxids als solchen ist für die Sauerstoff- und inerte Atmosphäre — letztere unter Verwendung von Stickstoff — in Abhängigkeit von der Glühtemperatur in Abb. 2 angeführt.

## SCHLUSSFOLGERUNG

Mit der Erhöhung des Kupfer(II)-oxidwirkungsgrades beschäftigte sich bereits eine Reihe von Autoren, beispielsweise<sup>9–15</sup>. Da sie aber überwiegend von drahtförmigem Kupfer(II)-oxid ausgingen und der höhere Wirkungsgrad durch Imprägnierung seiner Oberfläche mit Hilfe verschiedener Oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  u. ähnl.) erreicht wurde, kann eigentlich von einer Aktivierung nicht gesprochen werden.

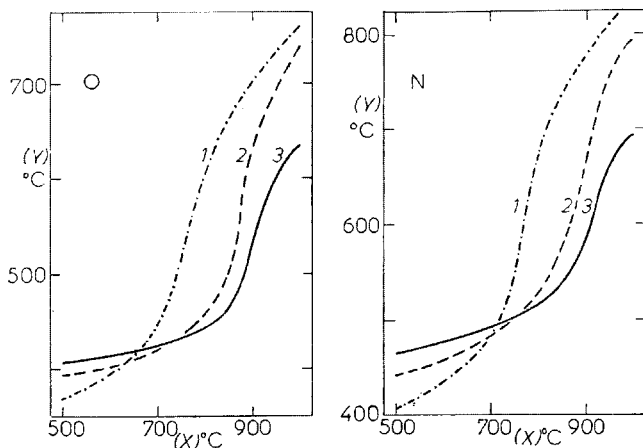


ABB. 2

Abhängigkeit der niedrigsten Verbrennungstemperatur des Methans (Y-Achse) in der Sauerstoffatmosphäre („O“) und der Stickstoffatmosphäre („N“) von der Glühtemperatur des Reagenz (X-Achse)

1 „reines“, gefälltes Kupfer(II)-oxid; (29,4/8,5/1,9/0,3; 2 gefälltes  $\text{CuO}$ , aktiviert mit 2,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (47,5/20,8/8,1/1,1; 3 gefälltes  $\text{CuO}$ , aktiviert mit 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (66,2/45,2/22/2,9). Mittels der Zahlen in den Klammern wird die Größe der mit der vereinfachten BET-Methode gemessenen<sup>8</sup> spezifischen Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g}$  nach Glühen<sup>8</sup> des Reagenz auf 500, 700, 850 und  $1000^\circ\text{C}$  angeführt.

Das drahtförmige Kupfer(II)-oxid konnte nämlich lediglich als Träger dienen und die katalytische Funktion übernahm die Oberflächenschicht des neuen Katalysators.

Der Verbrennungswirkungsgrad des gefällten Kupfer(II)-oxids wird durch Aluminiumoxid wahrscheinlich auf Grund der Skelettbildung erhöht, das das Sintern des Kupfer(II)-oxids bei höherer Temperatur verhindert. Die oben angeführte Meinung wird durch die Tatsache bestätigt, daß sich der positive Einfluß des Aluminiumoxids erst nach Glühen des aktivierten Reagens auf über ca. 650°C liegenden Temperaturen, also bei Temperaturen, bei denen das Sintern der porösen Kupfer(II)-oxidpräparate in Erscheinung tritt<sup>5-6</sup>, geltend macht. Bei niedrigerer Glühtemperatur wird im Gegenteil durch das Aluminiumoxid der Wirkungsgrad des Kupfer(II)-oxids etwas vermindert (Abb. 1 und 2). Trotzdem ist die Verwendung des aktivierten Reagens auch in den Bereichen niedrigerer Verbrennungstemperaturen von 500–600°C erforderlich, da durch die Verbrennungswärme der analysierten Substanz die Katalysatortemperatur stellenweise bis um 150°C erhöht wird<sup>16,17</sup>, so daß auch bei niedrigerer Temperatur des Verbrennungsofens der Katalysator im Temperaturbereich des positiven Aluminiumoxideinflusses „arbeitet“. Das aktivierte gefällte Kupfer(II)-oxid ist mechanisch fester als das „reine“ Präparat und ist von allen bekannten Verbrennungsreagentien in inerter Atmosphäre das wirkungsvollste.

#### LITERATUR

1. Kainz G., Horwatitsch H.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 177, 321 (1960).
2. Kainz G., Horwatitsch H.: *Mikrochim. Acta* 1962, 7.
3. Horáček J., Körbl J., Pechanec V.: *Mikrochim. Acta* 1960, 294.
4. Pechanec V.: diese Zeitschrift 38, 2917 (1973).
5. Pechanec V.: diese Zeitschrift 39, 431 (1974).
6. Večeřa M.: *Dissertation*, S. 216, Technische Hochschule für Chemie, Prag 1963.
7. Pechanec V., Horáček J.: diese Zeitschrift 35, 2749 (1970).
8. Kljachko-Gurvich A. L.: *Izv. Akad. Nauk UdSSR* 1961, 1884.
9. Haas P.: *J. Chem. Soc.* 89, 570 (1906).
10. Campbell J. R., Gray T.: *J. Soc. Chem. Ind.* 49, 447 T (1930).
11. Arneil A.: *J. Soc. Chem. Ind.* 1934, 90 T.
12. Reihlen H.: *Mikrochemie* 23, 285 (1938).
13. Brückner H., Schick R.: *Gas, Wasserfach* 82, 289 (1939).
14. Kainz G., Horwatitsch H.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 175, 272 (1960).
15. Kainz G., Horwatitsch H.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 177, 344 (1960).
16. Pospëkhov D. A.: *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 10, 305 (1937).
17. Večeřa M.: *Microchem J.* 10, 250 (1966).

Übersetzt von K. Grundfest.