

Heterogener Zerfall von N_2O an Katalysatoren mit variabler Aktivität.

Von

E. Cremer und E. Marschall.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1951.)

In der vorliegenden Arbeit sollen Versuche mitgeteilt werden über den heterogenen Zerfall von N_2O an Kupferoxyd und Lanthanoxyd. Es wurden dabei Katalysatoren verschiedener Aktivität durch Vorbehandlung bei verschiedenen Temperaturen gewonnen. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten (k) wurden entsprechend der *Arrheniusschen* Gleichung ausgewertet:

$$k = A \cdot e^{-q/RT}. \quad (1)$$

A = Aktivitätskonstante, q = Aktivierungsenergie.

Wie bereits an anderer Stelle mitgeteilt wurde¹, zählt auch der heterogene N_2O -Zerfall zu denjenigen Reaktionen, für die zwischen den Konstanten A und q die Beziehung besteht:

$$\log A = q/a + \text{const.} \quad (2)$$

(a = empirische Konstante).

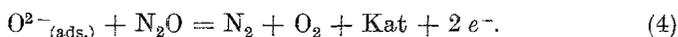
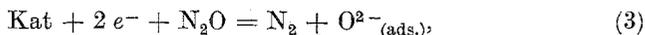
Als eine der Erklärungsmöglichkeiten für diesen Zusammenhang wurde der Durchgang von Elektronen durch eine Potentialschwelle als geschwindigkeitsbestimmender Schritt diskutiert², wobei dieser Übergang von der Anfangs- zur Endkonfiguration oder vom Katalysator zum Substrat stattfinden kann.

Es erscheint uns nun in diesem Zusammenhang sehr interessant,

¹ E. Cremer, Z. Elektrochem. **53**, 269 (1949); J. Chim. physique **47**, 439 (1950).

² E. Cremer, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 1 (1948); Experientia **4**, 349 (1948), sowie loc. cit. ¹.

daß *C. Wagner*³ in einer kürzlich erschienenen Arbeit einen Mechanismus vorgeschlagen hat, bei dem der N_2O -Zerfall durch Übertritt von zwei Elektronen vom Katalysator zum Sauerstoff eingeleitet wird:



Dieses Schema wird besonders gestützt durch den Befund, daß die Leitfähigkeit von Zinkoxyd bei Zusatz von N_2O zur darüberliegenden Sauerstoffatmosphäre herabgesetzt wird. Nicht der Erwartung entsprachen allerdings die Ergebnisse der Untersuchung eines Zinkoxyd-katalysators mit 1% Gallium, der eine fünfzigmal höhere Leitfähigkeit als reines Zinkoxyd, aber nur eine doppelt so große katalytische Wirksamkeit zeigte.

Wenn jedoch eine Beziehung entsprechend der Gl. (2) besteht, so kann man eine mit der Leitfähigkeitsänderung parallel gehende Aktivitätsänderung nicht erwarten. Wertet man die von *C. Wagner*³ gegebenen Messungen nach der ersten Ordnung aus, so zeigt sich, daß der „bessere“ Katalysator die höhere Aktivierungsenergie hat. Die Extrapolation der Kurven für die beiden Katalysatoren führt zu einem Schnittpunkt bei etwa $750^\circ C$. Immer, wenn ein solcher Schnittpunkt existiert [was notwendig der Fall ist, wenn Gl. (2) gilt], läßt sich die Aussage, welcher von zwei Katalysatoren der bessere ist, nur in bezug auf ein bestimmtes Temperaturintervall machen⁴. Die Differenz im Logarithmus der k -Werte ist im Schnittpunkt Null, während sie bei anderen Temperaturen mit dem Abstand von T_s wachsende positive oder negative Werte annehmen kann. Berechnet man für die *Wagnerschen* Versuche mit Hilfe der gefundenen Aktivierungswärmen die entsprechenden A -Faktoren, so findet man, daß der A -Wert für den Zink-Gallium-Katalysator um mehr als den gesuchten Faktor 50 größer ist, als der am reinen Zinkoxyd. Wir möchten also die von *Wagner* selbst als Fehlschlag bezeichneten Messungen jedenfalls nicht als Gegenbeweis für das obige, mit vielen Eigenschaften der Reaktionen im Einklang stehende Schema ansehen.

Die Eignung von Kupferoxyd als Katalysator für den N_2O -Zerfall wurde bereits von *Schwab* und *Schultes*⁵ festgestellt, wobei aber für reines (geglühtes und ungeglühtes) CuO kein Schnittpunkt der Kurven im $\log k - 1/T$ -Diagramm gefunden wurde.

³ J. chem. Physics 18, 169 (1950).

⁴ Bei der Temperatur des Schnittpunktes (T_s) haben beide Katalysatoren die gleiche Wirksamkeit, bei $T > T_s$ ist der bessere Katalysator derjenige mit der größeren, bei $T < T_s$ derjenige mit der kleineren Aktivierungswärme.

⁵ G. M. Schwab und H. Schultes, Z. physik. Chem., Abt. B 9, 265 (1930).

1. Darstellung des N_2O .

Das N_2O wurde durch thermische Zersetzung von analysenreinem, käuflichem Ammonnitrat hergestellt. Zur Beseitigung der Hauptmenge des gebildeten Wassers passierte das Gas eine leere Waschflasche, wurde dann zur Entfernung des NO durch eine schwefelsaure Eisen-II-sulfatlösung geschickt und schließlich mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Vor Beginn der katalytischen Versuche wurde das N_2O mit flüssiger Luft ausgefroren, kurze Zeit abgepumpt, das Kondensat wieder verdampft und in Gasbüretten abgefüllt.

2. Herstellung des Katalysators.

a) *Kupferoxyd*. Da es wichtig war, über die Vorgeschichte des Katalysators unterrichtet zu sein, wurde das als Katalysator verwendete Kupferoxyd selbst hergestellt. Durch Fällung aus Kupferniträt mit Kaliumhydroxyd gewonnenes Kupferoxyd wurde nach dem Abfiltrieren mit heißem Wasser bis zum Verschwenden der alkalischen Reaktion gewaschen und dann getrocknet. Das Präparat wurde dann im Muffelofen bei $400^\circ C$ 2 Stdn. lang belassen. Von der so hergestellten Katalysatorssubstanz wurden 2,00 g in den Reaktionsraum gebracht und dort im Hochvakuum ($\sim 10^{-3}$ mm) der eigentlichen Vorbehandlung unterworfen. Da das Reaktionsrohr aus Quarz bestand, konnte die Erhitzung auf Temperaturen bis zu $750^\circ C$ leicht in der Apparatur selbst vorgenommen werden, so daß die Katalysatoren zwischen ihrer Vorbehandlung und ihrer Verwendung nicht mit Luft oder anderen Gasen in Berührung gebracht werden mußten. Die Vorbehandlungsdauer betrug in allen Fällen 1 Std. Nach Erfahrungen, die bei Versuchen mit Ceroxyd, das als Katalysator für die Dehydrierung von Alkoholen gedient hatte, gewonnen worden waren, ist diese Zeit ausreichend zur Einstellung einer Oberflächenkonfiguration, die sich auch bei längerem Erhitzen nicht mehr ändert⁶. CuO gibt bei Erhitzen über $500^\circ C$ bereits merkliche Mengen Sauerstoff ab. Das gebildete Cu_2O wird aber bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff wieder zu CuO oxydiert⁷.

b) *Lanthanoxyd*. Das Lanthanoxyd wurde durch thermische Zersetzung von Lanthanoxalat bei $440^\circ C$ im Reaktionsraum unter ständigem Abpumpen der entstehenden Gase hergestellt. Die Einwaage betrug jeweils 1,52 g Lanthanoxalat, die Dauer der Erhitzung betrug 2 Stdn.

3. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung bestand aus einer Ringleitung, in der das als Reaktionsraum dienende Quarzrohr sowie ein Strömungsmesser, eine Ausfrierfalle und eine elektrische Kolbenpumpe nach *W. Brennschede*⁸ eingebaut waren. An diese Ringleitung angeschlossen waren ferner ein Quecksilbermanometer mit Spiegelskala, ein *Moser*-Manometer (abgekürztes Mc.Leod)

⁶ *E. Marschall*, Dissertation, Innsbruck (1946). Die hier mitgeteilten Versuche über den katalytischen N_2O -Zerfall wurden im Anschluß an die Dissertation von *E. Marschall* im Jahre 1946 durchgeführt.

⁷ Vgl. z. B. *H. Grubitsch*, Anorganisch-präparative Chemie, S. 257. Wien: Springer-Verlag. 1950. Die Extrapolation der Messungen von *L. Wöhler* und *N. Jochem*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **167**, 169 (1933), ergibt für $600^\circ C$ einen O_2 -Druck von 10^{-2} mm.

⁸ *Z. physik. Chem., Abt. A* **178**, 74 (1936).

zur Messung kleiner Drucke, zwei Gasbüretten zur Aufbewahrung des N_2O sowie die Pumpleitungen zur Öl- bzw. Quecksilberdiffusionspumpe. Die Heizung des Reaktionsraumes erfolgte durch einen aufschiebbarer elektrischen Ofen, dessen Temperatur auf $\pm 1,5^\circ C$ konstant gehalten werden konnte (siehe Abb. 1).

4. Durchführung der Versuche.

Es wurden zunächst Blindversuche ohne Katalysator ausgeführt. Diese zeigten, daß ein meßbarer Zerfall erst bei Temperaturen über $700^\circ C$ eintrat, also erst in einem Temperaturbereich, der dem homogenen Zerfall des N_2O entspricht.

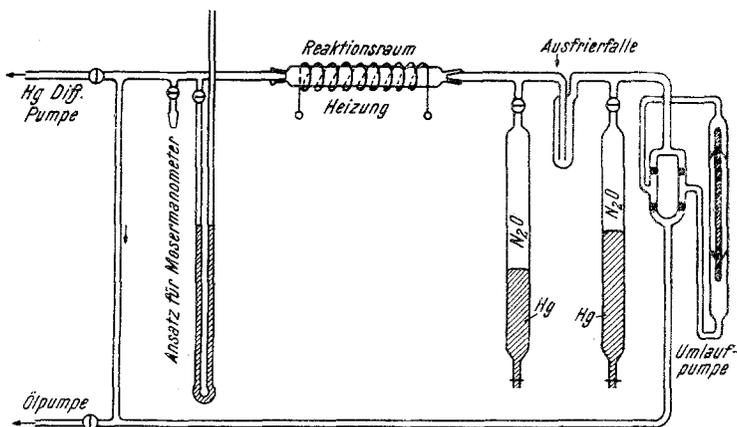


Abb. 1. Aufbau der Strömungsapparatur.

Nachdem die unter 2 beschriebene Vorbehandlung des Katalysators in der Apparatur durchgeführt war, wurden die eigentlichen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen, z. B. bei $300, 370, 410$ und $450^\circ C$ vorgenommen. Der Anfangsdruck betrug meist 50 Torr. Ein Beispiel einer solchen Meßserie ist in der Abb. 2 gegeben.

Nach Beendigung einer Meßserie wurde das Gasgemisch abgepumpt und der Katalysator 1 Std. lang der nächsthöheren Vorbehandlungstemperatur ausgesetzt und anschließend eine weitere Meßserie durchgeführt.

Die Streubreite der Messungen ist aus Abb. 2 zu ersehen. Die Reproduzierbarkeit erwies sich als durchaus befriedigend. Es war gleichgültig, ob die Werte bei steigender oder bei fallender Temperatur gewonnen wurden. Auch völlig neu hergestellte Katalysatoren zeigten keine nennenswerte Verschiedenheit (vgl. Abb. 3 und 4).

Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, wurden die Präparate bei Temperaturen zwischen 450 und $680^\circ C$ vorbehandelt. Bei einer Vorerhitzung auf

750° C wurde die Reaktion in dem untersuchten Temperaturintervall so langsam, daß die Geschwindigkeit nicht mehr mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte.

5. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Um ein konzentrationsunabhängiges Geschwindigkeitsmaß zu erhalten, war es notwendig, zuerst die Reaktionsordnung zu bestimmen. Der Reaktionsverlauf, der, ausgehend von einem bestimmten Anfangsdruck, gemessen wurde (vgl. Abb. 1), läßt sich in einem Intervall bis zu 50%igem Umsatz gut nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung auswerten. Auch bei der Variation des Anfangsdruckes von 50 auf

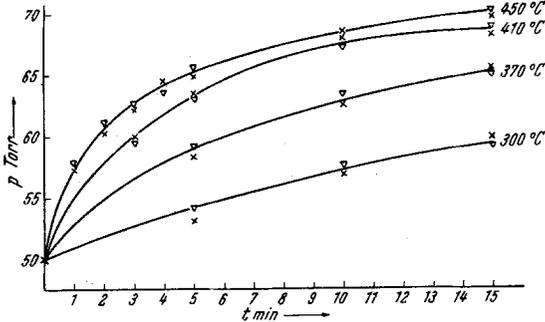


Abb. 2. Verlauf des N_2O -Zerfalls an CuO (Vorbehandlungstemperatur 450° C).

100 Torr erwiesen sich die nach der ersten Ordnung berechneten k -Werte als sehr gut konstant.

Die bei der Reaktion auftretende Sauerstoffhemmung^{9, 5} ist bei geringen Umsätzen zu vernachlässigen. Bei den höchsten Versuchstemperaturen (550° C) machte sich der Abfall der Geschwindigkeits-

konstanten allerdings schon in den ersten Minuten bemerkbar. In diesem Falle wurde nur der nach 1 Min. gemessene Umsatz für die Auswertung herangezogen.

6. Einfluß der Vorbehandlungstemperatur.

Bereits vorliegende Erfahrungen mit Oxyden¹⁰ und Chloriden^{11, 1} haben gezeigt, daß die Vorbehandlungstemperatur meist einen starken

⁹ Vgl. C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change*, 1.—4. Aufl. 1926 bis 1940. — G. M. Schwab, R. Staeger und H. H. v. Baumbach, *Z. physik. Chem., Abt. B* **21**, 65 (1933); **25**, 411, 418 (1934), sowie *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., S. 574, Syst.-Nr. 4.

¹⁰ E. Cremer, *Angew. Chem.* **51**, 834 (1938). — E. Cremer und S. Flügge, *Z. physik. Chem., Abt. B* **41**, 453 (1939). — M. Schilling, Diplomarbeit, Innsbruck (1944). — E. Marschall, loc. cit. Anm. 6. — E. Cremer und E. Kullich, *Radex-Rundschau* **4**, 176 (1950). — F. Conrad, Dissertation, Innsbruck (1951).

¹¹ E. Cremer, *Exper.*, loc. cit. Anm. 2. — E. Cremer und R. Baldt, *Mh. Chem.* **79**, 439 (1949); *Z. Naturforsch.* **4 a**, 338 (1949).

Einfluß auf die Aktivierungswärme heterogen katalysierter Reaktionen ausübt.

Dieser Effekt zeigte sich auch bei den hier untersuchten Katalysatoren. Beim Kupferoxyd fanden wir eine Änderung der Aktivierungswärme über mehr als 30 kcal, wobei die Aktivierungswärme linear mit der absoluten Vorbehandlungstemperatur anstieg. Es lassen sich somit beliebige Aktivierungswärmen zwischen 11 und 42 kcal je nach Wahl der Vorbehandlungstemperatur des Kupferoxyds realisieren. Beim Lanthanoxyd zeigt die Abhängigkeit der Aktivierungswärme von der

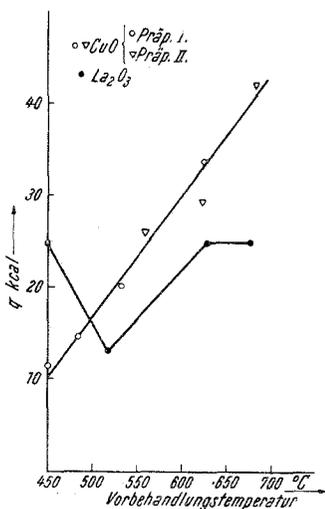


Abb. 3. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie q von der Vorbehandlungstemperatur.

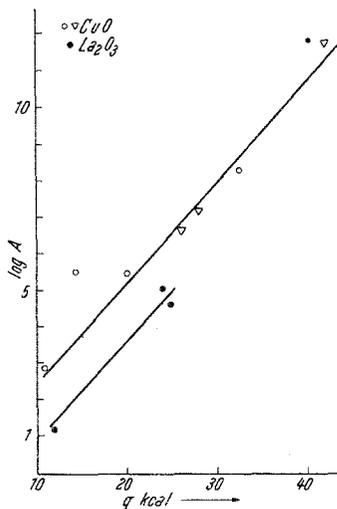


Abb. 4. $\log A$ als Funktion von q .

Vorbehandlungstemperatur keine so klare Gesetzmäßigkeit (vgl. Abb. 3). Abb. 4 (Auftragung von $\log A$ gegen q) bestätigt die durch Gl. (2) ausgedrückte Beziehung für beide Substanzen, mit $a = 3,2 \cdot 10^3$, bzw.

$$\frac{a}{2,3 R} = T_s = 710^\circ \text{K.}$$

7. Prüfung der Leitfähigkeit des Kupferoxyds.

Es wurde schließlich noch der Einfluß der Vorbehandlungstemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupferoxydkatalysators untersucht. Das in der oben beschriebenen Weise hergestellte Oxyd ($\sim 0,2$ g) wurde mit einer von Hand betriebenen Presse zu Pastillen geformt. Die Leitfähigkeit der Proben wurde in einer einfachen Wechselstrombrücke gemessen. Die Pastillen wurden hierbei auf die eine Elektrode (Kupferblech) aufgelegt. Die zweite Elektrode war ein gedrehter Cu-Zylinder von 60 g Gewicht, der mit seiner Grundfläche auf der Pastille auflag

und über diese hinausragte. Durch das Gewicht dieses Cu-Zylinders wurde ein ziemlich gut reproduzierbarer Kontakt erzielt. Die Ergebnisse der Messung sind aus der Abb. 5 zu ersehen. Es ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Vorbehandlungstemperatur

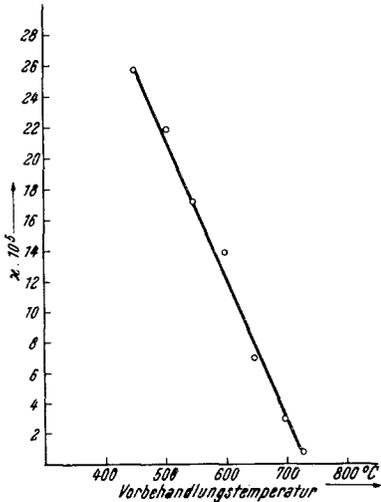


Abb. 5. Abhängigkeit der Leitfähigkeit des CuO von der Vorbehandlungstemperatur.

Arrheniusschen Gleichung ergab eine Bestätigung der Beziehung

$$\log A = q/a + \text{const.}$$

über 30 kcal Unterschied in den Aktivierungswärmen. Die Aktivierungswärmen zeigten sich von der Vorbehandlungstemperatur abhängig, beim Kupferoxyd stiegen sie über das ganze Intervall proportional mit der Vorbehandlungstemperatur an, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit des (in Pastillen gepreßten) Pulvers linear mit der Vorbehandlungstemperatur abfiel.

und somit (gemäß Abb. 4) auch eine lineare Abhängigkeit zwischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie. Ebenso wie bei *C. Wagner*³ ist die besser leitende Substanz auch der bessere Katalysator. Die hier mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen haben allerdings nur orientierenden Charakter. Sie wurden in Luft ausgeführt und nicht, wie bei *Wagner*, in der Atmosphäre der reagierenden Gase.

Zusammenfassung.

Es wurde die Spaltung von Stickoxydul an Kupferoxyd und Lanthanoxyd als Katalysator gemessen. Bei geringen Umsätzen war die Reaktion erster Ordnung. Die Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten nach der