ETH zürich

ETH Library

Beitrag zur Prüfung der katalytischen Wirksamkeit von Manganoxyden unter besonderer Berücksichtigung des Mangandioxydes

Doctoral Thesis

Author(s):
Schafir, Alexander

Publication date:
1947

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099245

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Beitrag zur Prüfung der katalytischen Wirksamkeit von Manganoxyden unter besonderer Berücksichtigung des Mangandioxydes

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Alexander Schafir
dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Zürich 1947
Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *A. Guyer,* möchte ich für sein immerwährendes Wohlwollen, das er mir dargebracht hat, den verbindlichsten Dank aussprechen. Ebenso möchte ich Herrn Dr. *H. Schütze* für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft und für seine wertvollen Ratschläge aufs herzlichste danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 9

II. Theoretischer Teil

A. Natürliche Manganoxyde 11

B. Künstlich hergestellte Manganoxyde 13

1. Manganoxydul 13
2. Mangansesquioxyd 13
3. Mangansesquioxydhydrat 13
4. Manganoxyduloxyd 14
5. Mangandioxyd 14

α) Aus Manganerzen 14

β) Aus den künstlich hergestellten Oxyden resp. Hydroxyden 14

γ) Aus Mangansalzen 15

a) Mangansulfat 15
b) Manganchlorid 17
c) Mangannitrat 17
d) Mangancarbonat 17
e) Manganperchlorat 18
f) Manganacetat 18
g) Mangandithionat 18
h) Permanganate 18
i) Zwei- oder dreiwertige Manganverbindungen . . 19

6. Manganheptoxyd 20

C. Aufbau, chemische und physikalische Eigenschaften der künstlich hergestellten Manganoxyde 20

1. Allgemeines 20
2. Manganoxydul 21
3. Manganoxyduloxyd 21
4. Mangansesquioxyd 22
5. Mangandioxyd und Mangandioxydhydrat 24

α) Konstitution 24

β) Chemische Eigenschaften 25

γ) Thermische Umwandlungen 26

δ) Physikalisch-chemische Eigenschaften 27

ε) Adsorption von Dämpfen, Ionen und Salzen . . . 29

Seite

D. Verwendung der Manganoxyde, insbesondere des Manganoxydes 31
1. Als Kontaktsubstanzen 31
a) Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd . . . 32
b) Weitere katalytische Oxydationen 35
α) Anorganische 35
β) Organische 37
2. Allgemeine Verwendung 38

E. Reaktionsmechanismus der Kohlenoxydoxydation . . . 39
a) Adsorption 39
b) Oxydation 44
c) Einfluss von Fremdstoffen auf den Oxydationsvorgang . 49

F. Prüfungsmethoden zur Bestimmung der Aktivität der Manganoxydkatalysatoren 50

G. Zusammenfassung 51

III. Experimenteller Teil

A. Die Prüfung von Manganoxydkatalysatoren für die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd 54
1. Methode für feuchtes Gas 54
a) Apparatur 54
b) Versuchsdurchführung 58
2. Methode für trockenes Gas 61

B. Herstellung bekannter und neuer Metalloxydgemische . . 63
1. Systeme mit zwei Komponenten 63
a) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 80/20 63
b) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 70/30 64
c) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 64
2. Systeme mit drei und mehr Komponenten 65
a) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5% Ferrioxyd + 5% Silber 65
b) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5% Silber . 66
c) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5% Gold . 66
d) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5% Mastix . 66
e) Mangandioxyd-Ferrioxyd-Kontakt 60/40 + 5% Silber . 67
f) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5% Ferrioxyd 67
g) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5% Titanoxyd 67
3. Systeme auf Trägern 68
a) System Mangandioxyd-Kupferoxyd auf Kieselgur . . 68
b) System Mangandioxyd-Kupferoxyd auf Bimsstein . . 69

Seite

C. Prüfung und Vergleich der verschiedenen Katalysatoren . . 69
1. Katalytische Eigenschaften und Wasserdampfempfindlichkeit 69
a) Aktivitätszeit bei Verwendung von feuchtem Gas . . 69
b) Aktivitätszeit bei Verwendung von trockenem Gas . . 71
c) Ermüdungsversuche und künstliche Vergiftung der Katalysatoren 74
2. Adsorptionsfähigkeit verschiedener Manganoxyd-Kontakte . 75
α) Gravimetrische Methode 76
a) Prinzip 76
b) Apparatur 76
c) Versuchsdurchführung 76
d) Versuche 79
β) Volumetrische Methode 79
a) Prinzip 79
b) Apparatur 80
c) Versuchsdurchführung 82
d) Versuche 85

D. Schlussfolgerungen 107

IV. Zusammenfassung 109

Leer - Vide - Empty

I. EINLEITUNG

Obschon das Mangan nächst dem Eisen das weitverbreitetste Schwermetall ist und schon *Plinius* den Braunstein bei der Glasbereitung erwähnt, wurde man über die Natur dieses Elementes erst durch die Arbeiten *Scheeles* (1774) aufgeklärt.

Mangan unterscheidet sich von anderen Metallen durch die grosse Zahl seiner Oxyde. Infolge dieser Mannigfaltigkeit im Bindungsvermögen gegenüber Sauerstoff findet das Element vor allem für Oxydations- und Desoxydationsprozesse Verwendung.

Der grösste Teil der Manganerze wandert in die Stahlindustrie zur Desoxydation des Eisens, und zwar in Form von Ferromangan und Spiegeleisen. Braunstein dient in der Glasindustrie als Entfärbungsmittel, bei der Herstellung von Trockenelementen als Depolarisator, als Sauerstoffüberträger bei der Firnisbereitung (Sikkative) usw. Auch die Salze des Mangans finden für ähnliche Zwecke (Färberei, Zeugdruck, Desinfektion etc.) Verwendung.

Im Tier- und Pflanzenreich ist das Mangan sehr verbreitet und dient in Form seiner Oxyde ebenfalls zur Beschleunigung bestimmter Vorgänge.

Bei den meisten dieser Prozesse handelt es sich um Katalysen, bei denen sich der Kontakt unter Bildung von Zwischenverbindungen an der Reaktion beteiligt, bei Gegenwart von genügend Sauerstoff am Ende jedoch unverändert vorliegt.

Neben diesen mehr auf empirischen Wegen entdeckten Verwendungszwecken wurde in jüngster Zeit vor allem von amerikanischen und russischen Forschern systematisch nach neuen Möglichkeiten gesucht und auch solche gefunden. Hier sind vor allem die Untersuchungen von *Hopkins* zu nennen, dem es gelang, durch

Kombination von Mangandioxyd mit anderen Metalloxyden, Katalysatoren zu schaffen, die gestatten, Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe des Luftsauerstoffs in Kohlendioxyd zu überführen.

Die vorliegende Arbeit stellt, auf den Ergebnissen von *Hopkins* aufbauend, einen weiteren Beitrag zur Untersuchung dieses interessanten Gebietes dar.

II. THEORETISCHER TEIL

A. Natürliche Manganoxyde

Die hauptsächlichsten Manganoxyd-Vorkommen in Europa verteilen sich auf die folgenden Länder: Schweden, Norwegen, Schottland, England, Russland (Georgien), Rumänien, Österreich, Mitteldeutschland und Spanien. Aussereuropäische, teils sehr bedeutende Erzlagerstätten finden sich in Britisch- und Niederländisch-Indien, in Nord- und Südafrika und in Südamerika (Chile und Brasilien). Da Mangan in der Natur meist als Begleiter des Eisens auftritt, sind die beiden Elemente vielfach in den gleichen Erzlagerstätten anzutreffen.

In der Natur finden sich die nachfolgenden, nach ihrer Wertigkeit geordneten Manganoxyde:

a) Manganosit, als Vertreter der zweiwertigen Oxydationsstufe, MnO, kristallisiert kubisch mit den Atomabständen 2,2 Å. Dieses Mineral kommt sehr selten vor.

b) Pyrochroit, $Mn(OH)_2$ kann als Manganoxydulhydrat aufgefasst werden. $MnO \cdot H_2O$ kristallisiert trigonal und ist mit Brucit isomorph ($Mg(OH)_2$). Atomabstände Mangan-Sauerstoff 2,3 Å.

c) Braunit, ein in der Natur häufig mit anderen Manganerzen vergesellschaftetes, dunkelbraunes Mineral, ist Repräsentant der dreiwertigen Oxydationsstufe Mn_2O_3. Braunit kristallisiert tetragonal. Vorkommen in Britisch-Indien und Deutschland.

d) Manganit kommt als Oxydhydratform der dreiwertigen Oxydationsstufe in der Natur vor als Mangansesquioxydhydrat $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ oder als Metahydroxyd MnO(OH), das isomorph ist

mit Diaspor AlO(OH) und Göthit FeO(OH). Manganit wird in dunkelbraunen Massen abgebaut, kristallisiert rhombisch. Vorkommen in Schweden, Norwegen, Schottland, Rumänien, Österreich und Mitteldeutschland.

e) Braunstein, eines der am häufigsten vorkommenden Manganoxydmineralien, ist das Oxyd der vierwertigen Oxydationsstufe, Mangandioxyd, häufig als Graumangan bezeichnet. Vorwiegend existieren zwei Ausbildungsformen, der rhombisch kristallisierende, blauschwarze Pyrolusit und der ebenfalls schwarze, tetragonal-bipyramidal kristallisierende Polianit, der mit Rutil (TiO_2) isomorph ist. Atomkonstanten a: 4,4 Å, c: 2,8 Å. Pyrolusit wird oft, da er viel weicher als die anderen Manganerze ist, als Weichmanganerz bezeichnet. Vorkommen in Britisch-Indien, Chile, Brasilien, Russland (Georgien), Rumänien und Spanien, ebenfalls noch in Mitteldeutschland. Ein bekanntes Braunsteinmineral ist auch der Psilomelan, der aber nicht nur Braunstein enthält, sondern immer mit Baryt oder Alkali eine Gesteinsmasse bildet, die trotzdem aber erhebliche Mengen Mangan (bis 50 %) aufweisen kann, wie der Abbau in Britisch-Nordafrika und in Südafrika zeigt. Je nach dem Gehalt an Beimengung unterscheidet man Baryt- oder Kali-Psilomelan.

f) Hausmannit, ebenfalls ein häufig auftretendes, aus verschiedenen Oxydationsstufen zusammengesetztes Manganoxyd, vertritt in der Natur die stabilste bekannte intermediäre Manganoxydverbindung, das rote Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4. Es kann aus der zwei- und dreiwertigen oder aus der zwei- und vierwertigen Oxydationsstufe zusammengesetzt sein nach den entsprechenden Formeln $MnO \cdot Mn_2O_3$ und $(MnO)_2 \cdot MnO_2$. Hausmannit kristallisiert, wie Braunit, tetragonal und lässt sich oft kaum äusserlich von diesem unterscheiden. Hauptsächlichste Lager sind in Schweden mit Mangangehalten von 35—50 %.

g) Manganschaum oder Wad ist Manganoxydhydrat mit der ungefähren Formel $MnO \cdot Mn_2O_3 \cdot 3H_2O$. Es kann auch als ein Hydrat der Zwischenoxydationsstufe $Mn_3O_4 \cdot 3\,H_2O$ aufgefasst werden. Wad-Vorkommen in braunschwarzen, lockeren Stücken in England und Mitteldeutschland.

B. Künstlich hergestellte Manganoxyde

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung aller Mangansalze und Manganverbindungen, vorwiegend der Manganosalze und Permanganate, kommen im allgemeinen Manganoxyderze von 60% und mehr Mangangehalt in Betracht.

Da Mangan, wie später noch gezeigt werden soll, sich bei seinen Verbindungen mit Sauerstoff nicht ausschliesslich an die festgelegten stöchiometrischen Oxydationsstufen hält, sondern sehr leicht zahlreiche, intermediäre Oxydverbindungen eingeht, deren Formeln mit keinen stöchiometrischen Verhältnissen in Einklang gebracht werden können, ist es begreiflich, dass sich die Herstellungsmethoden dieser Verbindungen gemäss ihrer Verwendung nach bestimmten Grundprinzipien richten müssen. So sind z. B. diejenigen Manganoxyde, die als Kontaktsubstanzen beispielsweise für Oxydationsprozesse Verwendung finden sollen und die sich vielfach nur in ihrer äusseren Morphologie von anderen Verbindungen mit gleichen chemischen Daten unterscheiden lassen, an ganz bestimmte Verfahren der Herstellung und speziell der Nachbehandlung gebunden.

Vorerst sollen kurz die Darstellungsmethoden aller in der Natur vorkommenden Manganoxyde erwähnt werden, um dann eingehender die verschiedenen Herstellungsverfahren von Mangandioxyd zu besprechen, da das letztere insbesonders als Kontaktsubstanz von Interesse ist.

1. Grünes Manganoxydul, MnO, wird entweder durch Reduktion höherer Oxyde mittels Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd oder durch Glühen von Mangancarbonat im Wasserstoffstrom dargestellt.

2. Mangansesquioxyd, Mn_2O_3 wird durch Erhitzen von Braunstein an der Luft bei 550°—650° C oder durch Glühen von Mangansalzen bei Luftzutritt erhalten.

3. Mangansesquioxydhydrat (Manganbraun) kann aus Manganchlorid gemäss folgender Reaktionsgleichung erhalten werden:

$$MnCl_2\text{-Lösung} + CaOCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3 \cdot H_2O$$

Nach *P. Dubois* [1]) erhält man bei der Oxydation von Mangansulfat mit Wasserstoffperoxyd im alkalischen Medium hydratisches Mangansesquioxyhydrat.

4. Manganoxyduloxyd (künstlicher Hausmannit), Mn_3O_4, wird durch Glühen von Braunstein oder von Mangansesquioxyd in Luft bei ca. 900 ° C erhalten.

5. Mangandioxyd (künstlicher Braunstein) und Mangandioxydhydrat.

α) Aus Manganerzen.

Aktive Manganoxyde werden äusserst selten in einem Zuge direkt aus Manganerzen hergestellt, und es kann hier deshalb auf die eingehende Besprechung der Erzaufschlussmethoden verzichtet werden. Manganerz wird fast ausschliesslich mittels Mineralsäure aufgeschlossen, sei es durch direkten Aufschluss mit Säure oder durch vorangehendes Rösten der Erze oder Behandeln mit reduzierenden Gasen oder Flüssigkeiten. Nach *L. G. Jennes* (Intermetal Corp. New York) [2]) werden z. B. Manganerze mittels Methanoldämpfen reduziert, wobei neben 2- auch 4-wertiges Mangan gebildet wird, dessen zweiwertiger Anteil mittels Salpetersäure herausgelöst wird. Der gewaschene und getrocknete Rückstand stellt ein poröses und aktives Mangandioxyd dar. Nach *Lienhard* und *Müller* (Laboratoires Belix) [3]) werden mineralische Manganoxyde in Mischung mit Kohle auf 800—900 ° C erhitzt. Das abgekühlte Oxyd wird mit Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt und gewaschen. Dadurch werden hauptsächlich die zweiwertigen Oxydanteile gelöst, und es verbleibt ein poröses, aktives Mangandioxyd, das sich beispielsweise für die katalytische Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd eignet.

β) Aus künstlich hergestellten Oxyden resp. Hydroxyden.

Die Gewinnung von Mangandioxyd aus künstlich hergestellten Manganoxyden wird normalerweise nicht durchgeführt. Die

---

[1]) C. r. **199**, 1310 (1934).
[2]) A. P. 1 937 488 vom 1. 10. 32.
[3]) F. P. 858 064 vom 15. 4. 39.

in den Patentschriften angeführten Beispiele beziehen sich nicht ausschliesslich auf die künstlichen Oxyde, sondern vielmehr auf die natürlichen Mineralien. So werden z. B. nach *Kato* und *Yamamoto* [4]) Manganoxyde niedriger Oxydationsstufe bei 200° in Gegenwart alkalisch wirkender Stoffe im Sauerstoffstrom behandelt, oder es werden nach *Kato* und *Matsuhashi* [5]) Mangansesquioxyd Mn_2O_3 oder Hausmannit Mn_3O_4 im Luftstrom bei 400—500° C unter Zugabe von ca. 5 % Natriumhydroxyd erhitzt, wobei das letztere als Katalysator für den vollständigen Oxydationsprozess wirken soll. Das Reaktionsprodukt wird dann in verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Das lufttrockene Produkt hat die Zusammensetzung eines Monohydrates $MnO_2 \cdot H_2O$.

γ) Aus Mangansalzen.

a) Mangansulfat. Die Oxydation des zweiwertigen Mangans ($Mn^{\cdot\cdot}$) zum vierwertigen Mangandioxyd muss mit starken Oxydationsmitteln erfolgen, da sonst die Oxydation nicht vollständig verläuft und sich feste Lösungen aller möglichen Oxydationsstufen bilden, die in beliebigen Mengenverhältnissen nebeneinander bestehen können. Z. B. führt die Oxydation von ammoniakalischer Mangansulfatlösung mittels Wasserstoffsuperoxyd zu einem Gemisch von Mn_2O_3, Mn_3O_4 und MnO_2 [6]). Es ist daher angezeigt, die Oxydation mit Kaliumpermanganat oder event. mit Salpetersäure auszuführen. *J. C. W. Frazer* [7]) stellt aktives, fein verteiltes, poröses Mangandioxyd durch Behandeln des Sulfates mit Salpetersäure her. *C. Reed* [8]) erhitzt wasserhaltiges Mangansulfat mit Metallnitrat, wobei Mangandioxyd zurückbleibt und Salpetersäure entweicht. Die Oxydation verläuft nicht quantitativ bis zur stöchiometrischen Endstufe MnO_2. Selbst mit einem starken Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat lässt sich diese Endstufe in den seltensten Fällen erreichen, und die Zusammensetzung des Endproduktes hängt ganz von der Arbeitsmethode und

[4]) F. P. 670 242 vom 25. 2. 29.
[5]) J. Soc. Chem. Ind., Japan, 32, 313 B. (1929).
[6]) *P. Dubois,* C. r. 199, 1416 (1934).
[7]) A. P. 1 602 404 vom 23. 9. 24.
[8]) A. P. 1 415 395 vom 27. 7. 21.

von der Acidität während der Reaktion ab. *Mathieu-Lévy* und *Geloso*[9]) haben in diesem Zusammenhang festgestellt, dass die Oxydation in schwefelsaurer Lösung ein Produkt ergibt, dessen Sauerstoffgehalt der Bruttoformel $MnO_{1,85}$ entspricht. Die Oxydation in salpetersaurer Lösung verläuft dagegen fast vollständig und es resultiert ein Mangandioxydpräparat von der Formel $MnO_{1,99}$. Auch spielen die Mengenverhältnisse beim Ansatz eine Rolle. So gibt ein Überschuss an Mangansulfat niedrigere Oxydationsstufen, und ein Überschuss an Kaliumpermanganat gibt höhere Werte. Die intermediären Oxydationsstufen sind als amorphe und kolloidale Komplexe oder Adsorptionsverbindungen in unbestimmten Proportionen aufzufassen, die den Charakter einer chemischen Verbindung nicht besitzen und keiner stöchiometrisch einwandfreien Formel entsprechen. Eine solche Verbindung könnte man sich so formuliert denken: $(MnO_2)_x \cdot MnO$, wobei x einen beliebigen höheren Wert annehmen kann. *Sauker* und *Dhar*[10]) erhalten bei der Oxydation von Mangansulfat mittels Kaliumpermanganat in Gegenwart von Alkali ein reines, wasserhaltiges Mangandioxyd. Alkaliion katalysiert den Prozess beträchtlich, und man kann so reines MnO_2, das praktisch frei von MnO ist, herstellen. Nach einer Veröffentlichung der *Soc. des Usines Chim. Rhône-Poulenc*[11]) wird das Mangansulfat mittels Ammoniak in Manganhydroxyd übergeführt und dieses unter Druck mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt, wodurch ein reines Mangandioxyd entstehen soll. Ein weiteres wichtiges Oxydationsverfahren beruht auf der anodischen Abscheidung des Mangandioxydes bei der Gleichstromelektrolyse. Eine wässerige oder auch mineralsaure Mangansulfatlösung kann direkt elektrolysiert werden, wie von *O. Storey*[12]), *G. Nichols*[13]) und *Geloso* und *Rouillard*[14]) ausgeführt wird. Letztere befassen sich eingehend mit der elektrolytischen Reaktionsformulierung. *C. Loane*[15]) elektrolysiert mit

[9]) Bull. Soc. Chim. France **53**, 1039 (1933).
[10]) Z. f. anorg. Ch. **121**, 135 (1922).
[11]) F. P. 783 338 vom 27. 12. 34 und E. P. 430 832 vom 12. 1. 34.
[12]) A. P. 1 874 827 vom 10. 5. 31.
[13]) Trans. El. Chem. Soc. **62**, (1932).
[14]) Bull. Soc. Chim. France [5] 3, 2221 (1936).
[15]) J. physical. Ch. **37**, 615 (1933).

Amalgamelektroden und zersetzt dann die Amalgame durch Vakuumdestillation. Neuerdings hat auch die Wechselstromelektrolyse einige Bedeutung erlangt. *Kamejama* und *Iida*[16]) elektrolysieren z.B. an Platinelektroden mit einer Stromdichte von ca. 5—10 Amp./cm² eine 2—3 % salpetersaure, ca. 3 %ige Mangansulfatlösung bei erhöhter Temperatur (ca. 40 ° C).

b) Aus Manganchlorid. Die oben angeführten Methoden gelten meist auch für alle anderen zweiwertigen Mangansalze, d. h. auch für Manganchlorid. Aus Manganchlorid und Kaliumhydroxydlösung wird unter Luftabschluss von *F. Wilborn*[17]) ein Manganoxydhydrat hergestellt. Ein reines, aktives Mangandioxydhydrat stellt *V. Meloche*[18]) dar, indem eine neutrale Manganchloridlösung mit Ozon behandelt wird; der entstehende Niederschlag wird mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, dann durch mehrfache Dekantation mit Wasser bis zur beginnenden Peptisation gewaschen mit nachfolgender Elekrodialyse. Das sehr reine Mangandioxydhydrat wird dann im Vakuum bei 100 ° C getrocknet.

c) Aus Mangannitrat. Nach einem älteren amerikanischen Verfahren stellt *E. Winship*[19]) ein Mangandioxydhydrat her, indem er Mangannitrat mit Bleioxyd PbO_2 und Wasser zu Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ und $MnO_2 \cdot H_2O$ umsetzt. *F. Krüll*[20]) zersetzt Mangannitrat bei 154 ° C im Vakuum und erhält so hydratfreies Mangandioxyd MnO_2.

d) Aus Mangancarbonat. Nach einem Verfahren der *I. G. Farben Industrie A. G.*[21]) wird Mangancarbonat oder auch Manganbicarbonat $Mn(HCO_3)_2$ im Vakuum bei 250—450 ° C thermisch zersetzt. *G. Nichols*[22]) verwendet Mangancarbonat als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von elektrolytischem Mangandioxyd; er elektrolysiert Rodochrosit in schwefelsaurer Lösung.

---

[16]) J. Soc. Chem. Ind., Japan, 35, 374 (1932).
[17]) Farben-Z. 31, 338 (1925).
[18]) Am. Soc. 56, 1645 (1934).
[19]) A. P. 1 502 079 vom 5. 10. 23.
[20]) Chemie der Erde 7, 473 (1932).
[21]) E. P. 311 271 vom 25. 2. 29.
[22]) Trans. electrochem. Soc. 62 (1932).

e) Aus Manganperchlorat. Nach *H. Bardt*[23]) wird eine Manganperchloratlösung elektrolysiert, wobei sich das Mangandioxyd anodisch abscheidet. Das Produkt ist jedoch katalytisch inaktiv.

f) Aus Manganacetat. Nach der gleichen Methode, wie unter Manganchlorid angegeben, erhält man nach *Meloche*[18]) ein aktives Mangandioxydpräparat.

g) Aus Mangandithionat. Produkte mit verschiedenen Mangandioxydgehalten erhält man, wenn man nach *C. Vadner*[24]) Mangandithionat mit Ammoniak und Luft behandelt.

h) Aus Permanganaten. Im Hinblick auf die Verwendung von Mangandioxyd als aktive Kontaktsubstanz nimmt Kaliumpermanganat als Ausgangsmaterial den wichtigsten Platz ein. Die Reduktion kann in Gegenwart von zweiwertigen Mangansalzen erfolgen, was je nach Versuchsbedingungen ein Präparat von höherem oder niedrigerem Oxydationsgrad ergibt, von $MnO_{1.5}$—$MnO_{2.0}$[9]) [25]). *W. Feitknecht* und *W. Marti*[25a]) geben eine Zusammenstellung einiger Mangan^{II}-Manganite mit verschiedenem Oxydationsgrad. So erhalten sie z. B. aus Kaliumpermanganat durch Umsetzung mit $MnCl_2$ in essigsaurer Lösung bei 60—70 ^{0} C ein Produkt von der Formel $MnO_{1.96}$. Der stöchiometrisch richtige Sauerstoffwert kann nur mit Hilfe von Katalysatoren, z. B. Alkalinitrat, erreicht werden. Das so erhaltene Mangandioxyd verliert aber seine Aktivität weitgehend wegen des adsorbierten Alkaliions. Äusserst fein verteiltes, aktives Mangandioxydhydrat erhält man nach *Dräger* (Dräger-Werk)[26]) durch Reduktion von Kaliumpermanganat mittels Wasserstoffsuperoxyd. Der Niederschlag wird mit Wasser durch mehrmalige Dekantation gewaschen und nötigenfalls noch elektrodialysiert. Es resultiert ein Man-

---

[23]) E. P. 194 340 vom 10. 10. 21.
[18]) Loc. cit.
[24]) A. P. 2 042 814 vom 2. 3. 31.
[9]) *Mathieu-Geloso,* loc. cit.
[25]) *P. Dubois,* C. r. **194**, 2213 (1932).
[25a]) Helv. **28**, 149 (1945).
[26]) D. R. P. 542 784 Kl. 12 n vom 13. 6. 29.

gandioxyd von der Bruttoformel $MnO_{1.88}$. *J. Muller*[27]) [28]) reduziert Kaliumpermanganat mit Oxalsäure und erhält ein Manganithydrat von der ungefähren Formel $(MnO_2)_9 \cdot 2K_2O \cdot nH_2O$, das bei der Behandlung mit Salpetersäure in ein Mangandioxyd von der Formel $MnO_{1.89}$ übergeht. In salpetersaurer Lösung entsteht je nach Versuchsbedingungen ein Halbhydrat von der Formel $MnO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. *A. Harzer*[29]) stellt ein Mangandioxyddihydrat aus Ammoniumpermanganatlösung durch Erwärmen mit Ammoniak auf 60—80 °C her. Das lufttrockene Produkt hat die Formel $MnO_2 \cdot 2H_2O$. *P. Dubois*[30]) zersetzt Überpermangansäure $(HMnO_4)_n$, gebildet aus Bariumpermanganat und Schwefelsäure, und erhält ein Mangandioxyd von hohem Oxydationsgrad: $MnO_{1.95}$. *A. Steopoe*[31]) erhält kolloidales Mangandioxydsol aus einer Kaliumpermanganatlösung unter Durchleiten von reduzierenden Gasen, z. B. Äthylen.

i) Aus zwei- oder dreiwertigen Manganverbindungen. *A. Bellone*[32]) suspendiert Manganverbindungen einer niedrigeren Oxydationsstufe als die des Mangandioxydes in Alkalichloridlösungen und unterwirft das Ganze der Elektrolyse.

Wie aus den oben beschriebenen Darstellungsmethoden ersichtlich ist, können nur dann aktive Manganoxyde erhalten werden, wenn sowohl das äussere strukturelle Gefüge und die chemische Reinheit der Substanz ganz bestimmten Bedingungen und Eigenschaften genügen. Die Teilchengrösse der gefällten Oxyde muss so klein sein, dass sich deren Ausmasse im obersten Grenzgebiet eines kolloidalen Systems bewegen. Der Niederschlag muss deshalb sehr fein sein und mehrmals mit destilliertem Wasser dekantiert und gewaschen werden. Die Suspension kann anschliessend noch dialysiert werden, wenn es darauf ankommt, reinste Produkte zu erhalten, da durch Elektrodialyse die letzten Reste adsorbierter Ionen entfernt werden können.

---

[27]) Bull. Soc. Chim. France [5] **5**, 1166 (1938).
[28]) Bull. Soc. Chim. France [5] **5**, 1168 (1938).
[29]) D. R. P. 713 904 Kl. 12 n vom 1. 12. 39.
[30]) C. r. **200**, 1107 (1935).
[31]) Koll. Z. **39**, 35 (1926). — Bulet. Soc. Stiinte, Bucuresti, **29**, 11.
[32]) F. P. 867 737 vom 16. 7. 40.

6. Manganheptoxyd Mn_2O_7. Manganheptoxyd ist eine dunkelbraune Flüssigkeit (spezifisches Gewicht 2,4), die aus Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt werden kann:

$$2\,KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Manganheptoxyd ist als Vertreter der siebenwertigen Manganstufe das energiereichste Manganoxyd und ist nur begrenzt unter gewissen Bedingungen haltbar. Es zerfällt bei geringer Erwärmung sofort in Mangandioxyd und Sauerstoff.

C. Aufbau, chemische und physikalische Eigenschaften der künstlich hergestellten Manganoxyde

1. Allgemeines

Manganoxyde liegen gemäss den Wertigkeitsstufen von Mangan in 2-, 3-, 4- und 7-wertiger Form vor. Mit steigender Wertigkeit nimmt auch der Energieinhalt der Oxyde ab. Auf ein Grammatom Mangan bezogen, ergibt sich folgende Reihe der Bildungswärmen:

$$\begin{array}{ccccccccc} Mn & \rightarrow & MnO & \rightarrow & \frac{1}{3}\,Mn_3O_4 & \rightarrow & \frac{1}{2}\,Mn_2O_3 & \rightarrow & MnO_2 \\ & & +\,93{,}0 & & +\,112{,}1 & & +\,116{,}3 & & +\,125{,}4\ Cal \end{array}$$

Die Wärmetönungen sind den Angaben von *H. Ulich* [33]) und *H. Siemonsen* [34]) entnommen:

(1) $Mn + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow MnO + 93{,}0$ Cal (aus 3 + 5 berechnet)

(2) $2\,Mn + 1\frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 232{,}6$ Cal (aus 3 + 6 berechnet)

(3) $3\,Mn + 2\,O_2 \rightarrow \underline{Mn_3O_4 + 336{,}4\ Cal}$

(4) $Mn + O_2 \rightarrow MnO_2 + 125{,}4$ Cal (aus 3 + 7 berechnet)

(5) $3\,MnO + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow \underline{Mn_3O_4 + 57{,}3\ Cal}$

(6) $3\,Mn_2O_3 \rightarrow \underline{2\,Mn_3O_4 + \frac{1}{2}\,O_2 - 25{,}1\ Cal}$

(7) $3\,MnO_2 \rightarrow \underline{Mn_3O_4 + O_2 - 39{,}8\ Cal}$

Die unterstrichenen Bildungswärmen sind von *Ulich* und *Siemonsen* neu bestimmt worden.

---

[33]) Arch. Eisenhüttenwesen **14**, 27 (1940).

[34]) Z. El. Ch. **45**, 637 (1939).

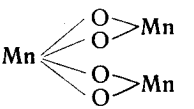
2. Manganoxydul MnO

Manganoxydul ist vornehmlich basischer Natur. In fein verteiltem Zustand lässt es sich ausserordentlich leicht oxydieren. Nach *Le Blanc* und *Wehner*[35]) kann Manganoxydul bei Oxydationsversuchen mit Sauerstoff bis zu $MnO_{1.35}$ aufgebaut werden, ohne dass das Gitter von Mn_3O_4 auftritt. Bei weiterem Aufbau treten die Gitter von MnO und Mn_3O_4 nebeneinander auf. Eine Mischkristallbildung ist wegen der grundsätzlich verschiedenen Kristallgitter unmöglich. Der Aufbau geht über Mn_3O_4 ($MnO_{1.33}$) bis $MnO_{1.42}$ ohne Gitterveränderung. Von diesem Oxydationsgrad an liegt bereits das Gitter von Mn_2O_3 ($MnO_{1.5}$) vor. Mn_2O_3 kann man seinerseits bis zu $MnO_{1.58}$ ohne Strukturveränderung oxydieren. In neuerer Zeit befasste sich *B. Holtermann*[36]) mit Manganoxydul und erhielt bei Oxydationsversuchen bei Zimmertemperatur unter Wärmeentwicklung Oxyde von der Zusammensetzung $MnO_{1.3}$ und $MnO_{1.6}$. Die stufenweise Oxydation unter Druck führte leicht zu Oxyden $MnO_{1.95}$. Manganoxydul lässt sich nur sehr schwierig zu Mangan reduzieren, z. B. durch Wasserstoff erst bei sehr hoher Temperatur. In Wasser ist Manganoxydul praktisch unlöslich. Aus Mineralsäuren werden die entsprechenden Manganosalze erhalten, z. B.

$$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$$

3. Manganoxyduloxyd Mn_3O_4

Das intermediäre Manganoxyduloxyd kann als ein Manganit aufgefaßt werden. *W. D. Treadwell*[37]) fasst es als Derivat der orthomanganigen Säure $Mn(OH)_4$ auf und schreibt ihm folgende Formel zu:



Die röntgenographische Strukturanalyse ergibt aber keine spezifischen Linien für Mn_3O_4, sondern es treten vielmehr die Linien

---

[35]) Z. physikal. Ch. **168**, 59 (1934).

[36]) Ann. Chimie **14**, 121 (1940).

[37]) Lehrbuch der analytischen Ch. Bd. 1 (Deuticke) (1936).

von MnO, Mn_2O_3 und MnO_2 nebeneinander auf, was den intermediären Charakter der Verbindung unterstreicht. Gestützt auf die Röntgendiagrammbilder schliessen *J. de Boer* und *E. Verwey*[38]), dass Manganoxyduloxyd ein Spinellgitter besitzt und aus 2- und 4-wertigen Manganionen besteht nach der Formel $Mn^{IV} \cdot Mn^{II}_2 \cdot O_4$. Wie ersichtlich, steht diese Feststellung in keinem Widerspruch mit der Treadwell'schen Formulierung.

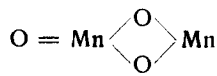
Manganoxyduloxyd ist bei gewöhnlichen Bedingungen sehr beständig und nimmt nach dem Glühen durch Abkühlen keinen Sauerstoff mehr auf. Erst im Vakuum kann das Gleichgewicht mit Mn_2O_3 zugunsten des letzteren verschoben werden. Manganoxyduloxyd kann als Salz der orthomanganigen Säure $Mn(OH)_4$ aufgefasst werden (*Treadwell*[37])), die tatsächlich entsteht, wenn man das „Mangansalz" mit verdünnter Salpetersäure behandelt, welche aber wegen ihrer Unbeständigkeit unter Wasserabspaltung in die manganige Säure $O = Mn(OH)_2$ zerfällt. Salzsäure und Schwefelsäure spalten Chlor resp. Sauerstoff ab:

$$Mn_3O_4 + 8\,HCl \rightarrow 3\,MnCl_2 + Cl_2 + 4\,H_2O$$
$$Mn_3O_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 3\,MnSO_4 + {}^1/_2\,O_2 + 3\,H_2O$$

Baukloh und *Ziebeil*[39]) reduzieren Manganoxyduloxyd mit festem Kohlenstoff im Vakuum bei 1050 °C bis zur zweiwertigen Oxydulstufe MnO. Durch Zusatz von Eisen aber kann die Reduktion bis zum Metall gehen.

4. Mangansesquioxyd Mn_2O_3

Das Oxyd der dreiwertigen Manganstufe wird analog zum Mangancarbonat als Manganomanganit aufgefasst, *Treadwell*[37]):



Durch verdünnte Mineralsäure kann man daher die manganige Säure $O = Mn(OH)_2$ in Freiheit setzen, die in der Brutto-Formel

[37]) Loc. cit.
[38]) Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 531 (1936).
[39]) Z. anorg. Ch. **233**, 424 (1937).

mit Mangandioxydhydrat $MnO_2 \cdot H_2O$ identisch ist. Das Verhalten zu Mineralsäure ist analog wie bei Mn_3O_4:

$$Mn_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,MnCl_2 + Cl_2 + 3\,H_2O$$
$$Mn_2O_3 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,MnSO_4 + {}^1/_2\,O_2 + 2\,H_2O$$

Thermisch lässt sich Mangansesquioxyd zwischen 900—1000 ⁰ C an der Luft zu Mn_3O_4 reduzieren. Die Reduktion mittels Wasserstoff erfolgt schon bei ca. 230 ⁰, bei 300 ⁰ C geht sie bis zur Oxydulstufe MnO. *Eisaburo* und *Nishibori*[40]) reduzieren Mangansesquioxyd durch Kohlenoxyd bei 780 ⁰ C. Zuerst erfolgt die Reduktion bis zur Oxydulstufe; bei weiterem Fortschreiten der Reduktion entsteht ein Gemisch Mangan + Manganoxydul.

Mangansesquioxyd ist innerhalb des Temperaturbereiches von 600 ⁰—800 ⁰ C stabil. Zwischen 800 ⁰—1000 ⁰ C stellt sich folgendes Gleichgewicht ein: $Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4$, dessen Endzustand sich unter normalen Bedingungen in Luft ganz zugunsten des Manganoxyduloxydes Mn_3O_4 verschiebt, so dass praktisch ein irreversibler Abbau stattfindet, der über eine lückenlose Reihe von Mischkristallen geht, bei einem Temperaturbereich von 800 ⁰—870 ⁰ [41]). Das Temperaturintervall des Übergangs befindet sich in ganz bestimmten engeren Grenzen, die analog zur Gleichgewichtslage des Ausgangsproduktes Mn_2O_3 von diesem selbst und dessen Darstellungsmethode abhängen. Ein aus Polianit hergestelltes Mangansesquioxyd lässt sich beispielsweise erst bei ca. 1000 ⁰ C in Hausmannit Mn_3O_4 überführen[42]). Mangansesquioxyd, das durch thermische Reduktion eines gefällten Mangandioxydhydrates hergestellt wurde, geht nach *Saito*[43]) schon bei 850 ⁰ C in Mn_3O_4 über. Wenn aber das Ausgangsmaterial durch Zersetzen eines Manganosalzes, z. B. Mangannitrat, hergestellt wurde, wird dieses, wie *P. Dubois*[44]) zeigt, erst bei 900 ⁰ C in Mn_3O_4 übergeführt. Nach *Holtermann*[36]) ist die Dissoziation von $Mn_2O_{3\beta}$ zu Mn_3O_4 unterhalb 1 at Druck reversibel. Durch Oxydation von aus Mangan-

---

[40]) Anniv. Vol. dedic. to Masumi Chikashige (1930) 295.
[41]) *Simon* und *Féher*, Z. El. Ch. **38**, 137 (1932).
[42]) *S. Pavlovitsch*, C. r. **200**, 71 (1935).
[43]) Science Reports Tohoku Imp. Univ. **16**, 37 (1927).
[44]) C. r. **198**, 1502 (1934).
[36]) Loc. cit.

sulfatlösung mittels Wasserstoffsuperoxyd hergestelltem Mangansesquioxydhydrat, das mit Manganit, Manganmetahydroxyd identisch ist, wird durch thermische Dissoziation bei 300 °C unter Luftzutritt in Mangandioxyd übergeführt, das seinerseits beim Erhitzen im Vakuum in $Mn_2O_3\alpha$ übergeht, bei 600 °C in $Mn_2O_3\beta$. Desgleichen erhält man aus natürlichem Manganit bei 300 °C in Luft in endothermer Reaktion Polianit[45]).

5. Mangandioxyd und Mangandioxydhydrat

α) Konstitution.

Mangandioxyd tritt in zwei Modifikationen auf, als $MnO_2\alpha$ und $MnO_2\beta$. Durch röntgenographische Untersuchungen wurde von *O. Glauser*[46]) eine dritte γ-Modifikation des Mangandioxydes aufgefunden, was neuerdings von *F. Schossberger*[47]) bestätigt werden konnte. *Feitknecht* und *Marti*[25a]) stellten fest, dass die γ-Modifikation des Mangandioxydes in zwei verschiedenen Variationen auftritt.

Mangandioxydhydrat $MnO_2 \cdot H_2O$ ist nicht als eine in üblichem Sinne definierte Additionsverbindugn aufzufassen, sondern muss vielmehr in mancher Beziehung mit der schon früher erwähnten manganigen Säure $O = Mn(OH)_2$ gleichgestellt werden, was durch die für dieses Hydrat spezifischen sauren Eigenschaften bestätigt wird. Mangandioxydhydrat $MnO_2 \cdot 2H_2O$ oder die sog. Halbhydrate dagegen sind gewöhnliche Wasseranlagerungsverbindungen. Nach *W. Biltz* und *O. Rahlfs*[48]) verliert feuchtes Mangandioxyd bei der Entwässerung mit flüssigem Ammoniak alles Wasser bis auf 1 Mol. *O. Glemser*[49]) berichtet über die Art des gebundenen Wassers in Mangandioxydhydrat. Mittels organischen Entwässerungsmitteln, wie z. B. Dioxan, oder mit Ammo-

---

[45]) *P. Dubois,* Ann. Chim. (11) 5, 411 (1936).
[46]) B. **72**, 1879 (1939).
[47]) Batterien **9**, 17 (1940).
[25a]) Loc. cit.
[48]) Nachr. Ges. Wiss. Gött. Math. Phys. Kl. (1930), 189.
[49]) Z. El. Ch. **45**, 822 (1939).

niak wird das Präparat weitgehend entwässert, d. h. vom lose gebundenen Wasser befreit. Bei der Entwässerung mit flüssigem Ammoniak wurde das Vorhandensein einer eindeutigen Verbindung, nämlich der manganigen Säure $O = Mn(OH)_2$ festgestellt. Bei Zimmertemperatur erfolgt aber wieder eine Umlagerung in $MnO_2 \cdot H_2O$. *Simon* und *Féher*[50]) schliessen nicht auf die Existenz von wohldefinierten Verbindungsstufen, da die Entwässerung kontinuierlich verläuft. Das Wasser scheint kapillar oder osmotisch gebunden zu sein. Da Mangandioxydhydrat rasch altert, wird angenommen, dass beim System $MnO_2 \cdot H_2O$ das Minimum der freien Energie dem wasserfreien Oxyd zukommt und alle Hydrate diesem Zustande langsam zustreben. Nach *Hebler*[51]) sind gefällte Mangandioxydhydrate Gele, da sich ihre Teilchengrössen in den oberen Grössenordnungen kolloidaler Systeme bewegen. Der Wassergehalt ist unmittelbar abhängig von der Herstellungsart, der Vorbehandlung und dem Alter der Präparate.

β) Chemische Eigenschaften.

Mangandioxyd wird wie bei den niedrigeren Oxydstufen von Mineralsäure wie folgt zersetzt:

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$
$$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + {}^1/_2\,O_2 + H_2O$$

Mangandioxyd steht mit Mangansesquioxyd ca. zwischen 400° bis 600° im Gleichgewicht. *Blanc* und *Wehner*[35]) führten an Mangandioxyd Reduktionsversuche aus und stellten fest, dass schon bei $MnO_{1.95}$ das Mn_2O_3-Gitter ohne Mischkristallbildung auftritt. Es ist aber sehr schwierig, den einmal abgegebenen Sauerstoff durch Reoxydation wieder zu ersetzen. Mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, kann man die Reduktion bis zur Manganostufe wie folgt vornehmen:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + 2\,H_2O$$

Schweflige Säure setzt Mangandioxyd zu Mangandithionat um:

$$MnO_2 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow MnS_2O_6 + 2\,H_2O$$

---

[50]) Koll. Z. 54, 49 (1931).
[51]) Farben-Z. 31, 155 (1925).
[35]) Loc. cit.

Mangandioxyd wird durch Wasserstoff oder ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff schon bei Zimmertemperatur reduziert. Das Reduktionsprodukt wird in Luft leicht reoxydiert (*A. Hemptinne* [52])). Nach *Meier* und *Rauters* [53]) ist Mangandioxyd in Gegenwart von Quecksilber in verdünnten Säuren leicht löslich:

$$MnO_2 + 2\,Hg + 4\,HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + 2\,HgNO_3 + 2\,H_2O$$

Interessant ist eine in neuerer Zeit von *Prasad* u. a. [54]) unternommene Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chromsulfat und Mangandioxyd:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\,MnO_2 + H_2O \rightarrow 3\,MnSO_4 + H_2Cr_2O_7$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist sehr groß, um nach und nach kleiner zu werden. Sie steigt durch die Erhöhung der Mangandioxydmenge, der Chromsulfatkonzentration und der Temperatur. Sie fällt dagegen bei der Verwendung gröberen Mangandioxydpulvers und bei der Erniedrigung des p_H-Wertes der Chromsulfatlösung. Die Geschwindigkeit kann ausserordentlich gross werden bei der Anwendung von kolloidalfeindispersem MnO_2.

γ) Thermische Umwandlungen.

Mangandioxyd oder Mangandioxydhydrate gehen beim Erhitzen in Luft in den Temperaturgrenzen zwischen 300—600° C in Mangansesquioxyd Mn_2O_3 über. Die künstlich hergestellten Oxyde gehen in der Regel bei einer niedrigeren Temperatur in die nächst niedere Oxydationsstufe über, während z. B. natürlicher Polianit sich erst bei 570° in Mangensesquioxyd umwandelt [42]). *P. Dubois* [45]) hat versucht, zwischen den beiden Stufen MnO_2 und Mn_2O_3 stabile, intermediäre Oxyde herzustellen, was aber in jedem Fall zu Präparaten führte, bei denen das Nebeneinander der beiden Kristallarten von MnO_2 und Mn_2O_3 röntgenographisch festgestellt werden konnte. Die Temperatur, bei der sich das

[52]) Bull. Acad. roy. Belg. cl. des sci. **8**, 71 (1922).
[53]) Z. anorg. Ch. **185**, 172 (1929).
[54]) J. Soc. chem. Ind. **17**, 370 (1940).
[42]) Loc. cit.
[45]) Loc. cit.

Gleichgewicht zugunsten des Sesquioxydes verschiebt, richtet sich bei den künstlich dargestellten Mangandioxyden nach deren Ursprung. So geht z. B. ein durch thermische Zersetzung eines Mangannitrates hergestelltes Mangandioxyd zwischen 500—600° in das Sesquioxyd über. Die durch Fällung hergestellten Mangandioxydhydrate wandeln sich in der Regel schon zwischen 300—400° C in die nächst niedere Stufe um. Die Sauerstofftension des Systems $MnO_2 \rightleftarrows Mn_2O_3$ beträgt bei Temperaturen von 500—550° C ca. 1 at. Nach *F. de Carli*[55]) hat die Erhitzungskurve von Mangandioxyd zwei Haltepunkte, nämlich bei 550° und zwischen 930—940°. Beigemischtes Kupferoxyd hat keinen merklichen Einfluss auf die Zersetzung des Mangandioxydes. Die von *Drucker* und *Hüttner*[56]) aufgenommenen Dissoziationskurven bestätigen die von *P. Dubois* (s. d.) gemachten Feststellungen. *M. Blumenthal*[57]) befasste sich ebenfalls mit Untersuchungen über die Dissoziation von Mangandioxyd und gibt folgende Dissoziationswärmen an:

MnO_2 kristallisiert:	28,5 cal
MnO_2 amorph:	27,9 cal
Pyrolusit:	37,1 cal

Nicht unerwähnt seien noch die Dissoziationsmessungen an Mangandioxyd und Mangansesquioxyd von *F. Krüll*[58]), ebenso die Untersuchungen von *A. Baroni*[59]), der Mangandioxyd im Vakuum zersetzte und die Sauerstoffaufnahme an fein verteiltem Manganoxydul unter Druck bestimmte.

δ) Physikalisch-chemische Eigenschaften.

Nach *N. R. Dhar*[60]) [61]) ist Mangandioxyd-Sol negativ geladen. Durch Zusatz von Spuren $Fe^{\cdots}$-Ion wird das Sol umgeladen und erhält eine rötliche Farbe, die selbst nach tagelanger Elektro-

[55]) Atti R. Acad. d. Lincei, Roma, **4**, 577 (1926).
[56]) Z. physikal. Ch. **131**, 1231 (1927).
[57]) Roczniki Chemji **11**, 855 (1931).
[58]) Z. anorg. Ch. **208**, 134 (1932).
[59]) Gazz. chim. ital. **70**, 478 (1940).
[60]) J. physical. Chem. **29**, 1394 (1925).
[61]) J. physical. Chem. **30**, 628 (1926).

dialyse nicht zum Verschwinden gebracht werden kann, selbst das koagulierte Sol behält die Farbe bei. Wenn Mangandioxyd in Gegenwart von $Ag^{\cdot}$-, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Hg^{\cdot\cdot}$- und $Ni^{\cdot\cdot}$-Ion gefällt wird, erhält der Niederschlag eine schwarze Farbe. $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion „färbt" braunschwarz, $Sn^{\cdot\cdot}$-Ion grau, $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion gelbbraun, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$-, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und $UO_2^{\cdot\cdot}$-Ion rotbraun, $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion rötlich und $Ba^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion sogar weiss. Nach *Schenk* und *Roters* [62]) kann man die Sauerstofftension eines aus zwei reaktionsfähigen Oxydationsstufen bestehenden Systems durch Beifügen von Fremdoxyden, welche keinen Sauerstoff abgeben, beeinflussen, und zwar erhöhen oder erniedrigen. Wenn das beigefügte Oxyd mit der niederen Oxydationsstufe Mischkristalle bildet, lässt sich die Sauerstofftension erhöhen. Umgekehrt lässt sich diese erniedrigen, wenn eine Mischkristallbildung mit der höheren Oxydationsstufe auftritt. Wenn aber beide Stufen mit dem Oxydzusatz Mischkristalle bilden können, so hängt es von den Konzentrationsverhältnissen ab, nach welcher Seite die Sauerstofftension beeinflusst wird. Unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen bewegt sich die Sauerstofftension von Mangandioxyd ungefähr in den Grössenordnungen von 10^{-23} bis 10^{-30} at.

Da das kapillar gebundene Wasser bei verschiedenen Temperaturen Gefrierpunktserniedrigungen erleidet, kann man nach *Zsigmondy* [63]) den Radius der Kapillaren berechnen. Bei —30 °C erhält man so einen Radius von ca. 100 Å und bei —40 °C einen solchen von ca. 96 Å. Voraussetzung ist natürlich, dass die Gesetze der Kapillarität für diese sehr feinen Hohlräume noch gelten. Unter der Annahme zylindrischer Hohlräume wäre dann:

$$r = \frac{2 \cdot T}{h \cdot \sigma}$$

wobei T die Oberflächenspannung, h die Steighöhe und σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Bei zunehmender Alterung des Dioxydes tritt unter Schrumpfung der Oberfläche eine fortschreitende Entwässerung ein, und das anfänglich ortsfest gebundene Wasser geht in locker gebundenes über.

---

[62]) Z. anorg. Ch. **211**, 65 (1933).
[63]) Z. anorg. Ch. **71**, 356 (1911).

E. Pitzer und *J. Frazer*[64]) haben durch röntgenometrische Untersuchungen festgestellt, dass die Mangandioxydkristallite so klein sind, dass man das Gefüge praktisch als amorph bezeichnen kann. Unterscheidungen hinsichtlich aktiver und weniger aktiver Kontaktsubstanzen ergeben sich hierbei nicht. Mangan-, Nickel- und Kobaltoxyd haben Atomabstände von 1,75—1,85 Å. Es wird angenommen, dass die Adsorption jedes Kohlenmonoxydmoleküls (bei der katalytischen Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd) gleichzeitig an zwei Stellen der Katalysatorenoberfläche erfolgt.

ε) Adsorption von Dämpfen, Ionen und Salzen.

Mangandioxyde adsorbieren organische Dämpfe, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Toluol, Benzonitril etc. Je nach dem Charakter des Dampfes tritt primär reine Adsorption oder Chemosorption auf, während sekundär die Dämpfe durch das Adsorbens katalytisch beeinflusst werden, z. B. die Umsetzung von Anilin in Azobenzol, von Benzonitril in Benzamid, Oxydation von Kohlenwasserstoffen, von Alkoholen zu Aldehyden, von Toluol zu Benzaldehyd[65]). *Alexejewsky*[66]) stellte eine Reihe verschiedener Adsorbentien mit zunehmender Adsorptionsfähigkeit gegenüber Quecksilberdampf auf: Tierkohle, Aktivkohle, Tonerde, Ton, Hopcalit, Kobaltoxyd, Zinkstaub, Mangandioxyd. Bei der Chemosorption an Mangandioxyd entstehen verschiedene Amalgame, je nach der Menge des adsorbierten Quecksilbers. Nach *Pjankow* und *Lojewsky*[67]) bildet sich ein Amalgam von der Formel Hg_2MnO_2.

Alkali- und Erdalkalimetalle, einschliesslich der Metalle der entsprechenden Nebengruppen des periodischen Systems, ebenso auch die Eisenmetalle, werden stark an Mangandioxyd adsorbiert. Der Vorgang ist meist irreversibel. Am stärksten ist der Effekt an frisch gefällten Oxydniederschlägen. Mit fallender Acidität der

---

[64]) J. physical. Chem. **45**, 761 (1941).

[65]) *Alexejewsky* und *Golbraich*, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) **4**, 936 (1934).

[66]) Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) **3**, 360 (1933).

[67]) J. Chim. appl. (russ.) **13**, 1559 (1940).

Lösung steigt die Adsorptionsfähigkeit des Niederschlags. Über die Adsorption von Eisenion an Mangandioxyd berichten *Geloso* [68] [69] [70], *Ganguli* und *Dhar* [71].

Bei der Adsorption von zwei (oder mehreren) Kationen wird das am stärksten adsorbierbare Ion am wenigsten verdrängt. Die Summe der Adsorption beider Ionen ist grösser als die adsorbierte Menge eines der beiden Ionen allein, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt. Diesbetreffende Adsorptionsmessungen wurden von *Mehrotra* und *Sen* [72] ausgeführt. Am Beispiel von Barium$^{\cdot\cdot}$-Ion wird von *Chlopin* und *Balandin* [73] gezeigt, dass es sich bei der Ionenadsorption durch Mangandioxyd eindeutig um Chemosorption handelt. So setzt 1 Mol Bariumchlorid aus Mangandioxydhydrat 2 Mole Salzsäure unter Bildung von Bariummanganat $BaMnO_3$ frei. Dieser Vorgang ist auch ein Beweis für den sauren Charakter des Mangandioxydhydrates. Wie schon früher ausgeführt wurde, ist es schwierig, reduziertes Mangandioxyd wieder auf den ursprünglichen Oxydationsgrad zu bringen. Wird nun nach *Geloso* [74] der Mangandioxydfällung Eisen$^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion zugegeben, so steigt der Oxydationsgrad je nach der Menge zugesetzten Eisenions. Bei der Anwendung von Nickel wird dieselbe Wirkung beobachtet. Nach *Chatterji* und *Dhar* [75] wird die Adsorptionsfähigkeit mit steigender Wertigkeit des Ions vermindert. Nach *Geloso* [76] verläuft die Adsorption von Salzen an Mangandioxyd ziemlich genau gemäss der Freundlich'schen Adsorptionsgleichung. Über die Adsorption von Salzen an Mangandioxyd-Gelen berichtet auch S. *Liépatow* [77].

Ausser der Ionen- und Salzadsorption spielt bei Mangandioxyd die Adsorption von Basen und Säuren eine beträchtliche

---

[68]) C. r. **174**, 1629 (1922).
[69]) Am. Soc. **46**, 888 (1924).
[70]) C. r. **186**, 35 und 1619 (1928).
[71]) J. physical. Chem. **26**, 836 (1922).
[72]) Quarterly J. Ind. Chem. Soc. **3**, 297 (1926).
[73]) Z. anorg. Ch. **149**, 157 (1925).
[74]) Ann. de Chimie **6**, 352 (1926) und **7**, 113 (1927).
[75]) Koll. Z. **33**, 18 (1923).
[76]) C. r. **176**, 1884 (1923).
[77]) Z. anorg. Ch. **152**, 73 (1926).

Rolle [78] [79] [80]). *S. L. Lévy* [81] [82]) untersuchte die Adsorptionsfähigkeit von zweiwertigem Manganion an frisch gefälltem Mangandioxydhydrat und stellte ein Verdrängen des $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion durch Kupfer-Ion unter Bildung eines Adsorptionsgleichgewichtes der beiden Adsorptive fest.

D. Verwendung der Manganoxyde, insbesondere des Mangandioxydes

1. Als Kontaktsubstanzen

Manganoxyde, insbesondere Mangandioxyd und noch vielmehr Mangandioxydhydrat, sind befähigt, gewisse Oxydationsprozesse katalytisch zu beschleunigen. Es handelt sich durchwegs um Grenzflächenkatalysen mit den Systemen fest-fest, fest-flüssig und hauptsächlich fest-gasförmig. Die Kontaktsubstanzen sind äusserst empfindlich und erheischen schon bei ihrer Herstellung eine spezielle Behandlung, sei es durch die Wahl geeigneter Ausgangsmaterialien oder die Befolgung bestimmter Herstellungsmethoden. Der Katalysator ist deshalb, wenn einmal die optimale Aktivität erreicht worden ist, ausserordentlich leicht zu vergiften. Schon das Vorhandensein von Wasserdampf oder gewissen Gasen, wie z. B. Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxyd, setzt die Aktivität in kurzer Zeit beträchtlich herab, deren ursprünglicher Wert oft mit Hilfe der üblichen Regenerationsmethoden nicht mehr erreicht werden kann. Elektrolytzusätze wirken ebenfalls stark vergiftend; die Wirkung ist jedoch bei verschiedenen Elektrolyten eine andere. In der Reihe der Kationen und Anionen wird nach *Alexejewsky* und *Ssosskind* [83]) von links nach rechts eine Zunahme der Vergiftung beobachtet:

Kationen: $Li^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$
Anionen: NO_3', Cl', SO_4'', CO_3''

[78]) *Liépatow,* Koll. Z. **39**, 127 (1926).
[79]) *Chakrovarti* und *Dhar,* J. physical. Ch. **31**, 997 (1927).
[80]) *Beresowskaja* und *Semichatowa,* J. phys. Ch. (russ.) **7**, 952 (1936).
[81]) Ann. Chim. **15**, 85 (1931).
[82]) C. r. **192**, 1376 (1931).
[83]) Chem. J. Ser. A. J. allg. Ch. (russ.) **7**, (96) 1683 (1937).

Die äusserst aktiven Mangandioxydpräparate werden durch Elektrolytzusatz viel rascher vergiftet als die weniger aktiven Kontaktsubstanzen [80]).

a) Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd.

A. Lamb und *C. Scalione* u. a. [84]) entfernen die Restmengen Kohlenoxyd beim Haber-Bosch-Verfahren mit Hopcalit. Ebenso kann ein Wasserstoff-Kohlenmonoxyd-Gemisch getrennt werden, da Kohlenoxyd mittels Hopcalit als Katalysator schon bei Zimmertemperatur zu Kohlendioxyd oxydiert wird, während die Oxydation von Wasserstoff erst bei 60—70° erfolgt. Es muss daher die beim Oxydationsprozess entstehende Adsorptionswärme fortlaufend und rasch abgeführt werden. Steigende Strömungsgeschwindigkeiten verminderten den Effekt.

S. Kasarnovsky u. a. [85]) reinigten ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch von Kohlenoxyd ebenfalls durch selektive Oxydation. Bei Versuchen mit feuchtem Gasgemisch wurde eine fast doppelt so lange Lebensdauer des Katalysators beim Arbeiten in Messingapparaten im Vergleich zu den verwendeten Glasapparaten festgestellt. Mit einem Mangan-, Kupfer-, Kobalt-, Eisen-, Silber-, Oxyd-Hopcalit wurde bei einer Temperatur von 100° C bis zu 95 % des Kohlenoxydes im Gasgemisch oxydiert. Über 130° C verliert der Katalysator seine Aktivität und wird reduziert. Bei Versuchen in Gegenwart von Wasserdampf wurde festgestellt, dass ein 100 %iger Sauerstoffüberschuss für die vollständige Oxydation des Kohlenoxyds genügt. Organische Schwefelverbindungen im Gasgemisch setzen die Aktivität des Kontaktes stark herab.

Lamb, Bray, Frazer und *Scalione* [86]) [87]) [88]) stellten verschiedene Mangandioxyd-Metalloxyd-Mischungen her, mit denen sie z. B. versuchten, ein 0,2 %iges Kohlenoxyd-Luftgemisch bei Zimmertemperatur oder bei 0° zu oxydieren. Sie fanden, dass ausser

---

[80]) Loc. cit.
[84]) Am. Soc. **44**, 738 (1922).
[85]) Z. chem. Ind. (russ.) **15**, Nr. 4, 41 (1938).
[86]) Ind. Eng. Chem. **12**, 213 (1920).
[87]) Engineering **109**, 605 (1920).
[88]) E. P. 166 285 vom 7. 1. 20.

Mangandioxyd auch Kupferoxyd, Silberoxyd, Nickeloxyd und Bleioxyd (PbO) diesen Oxydationsprozess katalytisch beeinflussen und stellten diese Oxyde zu Systemen mit 2—5 Komponenten zusammen. Eine Mischung von 50 % Mangandioxyd, 30 % Kupferoxyd, 15 % Kobaltoxyd (Co_2O_3) und 5 % Silberoxyd (Ag_2O) ergab mit einem 0,2 %igen Kohlenoxyd-Luftgemisch bei 0° C die besten Resultate. Ein Gemisch von Mangandioxyd mit anderen Metalloxyden wird als Hopcalit bezeichnet, benannt nach dem Institut von John Hopkins, California University, wo zum ersten Mal Mangandioxyd-Metalloxydkatalysatoren hergestellt wurden (1917).

B. Neumann und *C. Kröger* u. a.[89]) untersuchten die Systeme Mangandioxyd-Nickeloxyd, Mangandioxyd-Silberoxyd, Silbermanganat-Nickeloxyd und Mangandioxyd-Kobaltoxyd. Sie ordneten die einzelnen Oxyde nach ihren Sauerstofftensionen bei einer bestimmten Temperatur und erhielten so gleichzeitig eine Reihenfolge mit abnehmender katalytischer Wirkung:

$$Ag_2O,\ MnO_2,\ Co_2O_3,\ NiO,\ CuO.$$

E. Kuentzel[90]) arbeitete zur gleichen Zeit mit Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd und Mangandioxyd; dann mit einem Zweikomponenten- und mit einem Fünfkomponenten-Hopcalit. Jedoch nur der erstere war bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Wasserdampf für die Oxydation geeignet. Bei 380 Stunden Dauer wurde bei 160—200° ein 0,3 %iges Kohlenoxydgas-Gemisch mit drei Volumen Wasserdampfüberschuss quantitativ oxydiert. *H. Pieters*[91]) verwendete einen Fünfkomponentenhopcalit und oxydierte ein 0,3 %iges Kohlenoxyd-Luftgemisch bei niedriger Temperatur. *Engelder* und *Miller*[92]) arbeiteten mit Erfolg mit Titanoxyd bei 300° C, ebenso mit dem System (70 % Eisenoxyd + 30 % Kobaltoxyd) in dem Temperaturbereich von 0—200° C[93]). In diesem Zusammenhang sind auch die Untersuchungen über

[89]) Z. El. Ch. **37**, 121 (1931).
[90]) Am. Soc. **52**, 437 (1930).
[91]) Chem. Weekbl. **28**, 250 (1931).
[92]) J. physical. Ch. **36**, 1345 (1932).
[93]) J. physical. Ch. **36**, 1353 (1932).

Mangandioxyd-Metalloxyd-Gemische von *Rogers, Piggot* und *Bahlke*[94]) zu erwähnen.

C. M. Loane[15]) elektrolysierte Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Mangan- und Kupfersulfatlösungen mit Amalgamelektroden und zersetzte die Amalgame durch Vakuumdestillation. Besonders gute Wirkung und dabei geringe Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen zeigten die Kobalt-Katalysatoren, die sogar den Mangankontakten überlegen waren.

Ganz andere Wege geht *L. G. Jennes*[95]), der ein Gemisch von verschiedenwertigen Manganoxyden verwendete, dem er vorerst die zweiwertige Stufe durch Herauslösen mit Mineralsäure entzog und so ein poröses Gefüge erhielt.

Eine Übersicht (bis ca. 1930) über alle Metalloxydkatalysatoren für die Oxydation von Kohlenoxyd bei gewöhnlichen und erhöhten Temperaturen gibt *J. C. W. Frazer*[96]). *Merill* und *Scalione*[97]) untersuchten Mangandioxyd-Metalloxyd-Gemische unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung (in Gasmasken).

Stampe und *Bangert*[98]) berichten über das Verhalten von Mangandioxyd-Katalysatoren in Kohlenoxydfiltern, insbesondere untersuchten sie die Beeinflussung der Kontakte durch Giftgase und stellten fest, dass diese in der Reihenfolge H_2O, H_2S, HCN, SO_2, Cl_2 zunehmend unwirksam gemacht werden.

Zur Kontrolle der Wirksamkeit der Trockenmittel wird eine Schicht Calciumcarbid nachgeschaltet. Wenn nun das Chlorcalcium infolge Sättigung keine Feuchtigkeit mehr aufzunehmen vermag, bildet sich mit dem durchtretenden Wasser in der Calciumcarbid-Schicht Acetylen, welches infolge seines charakteristischen Geruches sofort wahrgenommen wird[99]).

Eine Übersicht bekannter Kohlenoxydfilter-Geräte wurde in einer ungarischen technischen Zeitschrift zusammengestellt[100]).

---

[94]) Am. Soc. **43**, 1973 (1921).

[15]) Loc. cit.

[95]) A. P. 2 103 219, 2 103 220, 2 103 221 vom 30. 1. 35 und 4. 3. 35.

[96]) J. physical. Ch. **35**, 405 (1931).

[97]) Am. Soc. **43**, 1982 (1921).

[98]) Z. Ges. Schiess- und Sprengstoffwesen **26**, 24 (1931).

[99]) A. P. 1 840 611 vom 5. 11. 29.

[100]) Technika **25**, 234 (Budapest).

Katz und *Frevert*[101]) untersuchten den Kohlenoxyd-Gehalt in Garagen und in mit Kraftfahrzeugen befahrenen Tunneln.

b) Weitere katalytische Oxydationen.

α) Anorganische.

Mangandioxyd beschleunigt bis zu einem gewissen Grade die Ammoniakoxydation. *Snowdon Piggot*[102]) hat eingehendere Versuche mit Mangandioxyd- und Hopcalitkatalysatoren ausgeführt. *F. Dienert*[103]) oxydiert Ammoniak quantitativ zu salpetriger Säure und Salpetersäure mit Mangandioxyd, das mit Abwasserschlamm aktiviert wurde; es wird hauptsächlich auf die bactericide Wirkung verwiesen. In neuerer Zeit wurde die Ammoniakoxydation mit Luft und Sauerstoff an Mangandioxydkatalysatoren von *W. Krauss* und *A. Neuhaus*[104]) ausgeführt. Sie erreichten mit Mangandioxyd als Katalysator bei normalen Druckverhältnissen und Temperaturen bis zu 270°C eine quantitative Umsetzung des Ammoniaks zu Stickoxyden. Die Temperaturschwelle für den vollständigen Umsatz des Ammoniaks mittels eines Mangansesquioxydkontaktes liegt ca. 60° höher.

Nach *B. Melnik*[105]) u. a. beschleunigen aktives Mangandioxyd und Hopcalit die Oxydation von Stickoxydul zu Stickoxyd bei 20°C um das Fünffache, bei 60°C um das Zehnfache.

M. Poljakow[106]) untersuchte die Verwendungsmöglichkeit von Mangandioxyd als Kontaktstoff bei der Herstellung von Schwefelsäure. *J. Adadurow*[107]) verwendete Hopcalit bei der Oxydation von Schwefeldioxyd als Vorkontakt, der die geringen Mengen Arsentrioxyd zu nichtflüchtigem, adsorbierbarem Arsenpentoxyd oxydieren soll, um den Platinkontakt vor Vergiftung

---

[101]) Ind. Eng. Chem. **20**, 31 und 564 (1928). — A.P. 1 578 665, 1 578 666 vom 30. 3. 26. — E. P. 249 088 vom 12. 5. 27.

[102]) Am. Soc. **43**, 2034 (1921).

[103]) C. r. **173**, 184 (1921).

[104]) Z. physikal. Ch. Abt. B **50**, 323 (1941).

[105]) Arb. Leningr. chem. techn. Inst. Rote Fahne **9**, 3 (1940).

[106]) Naukowi Sap. Katerinoslaw. Nankowo Doslitsch. Katedri chemji (1926), 207.

[107]) Chem. J. Ser. B. J. ang. Chem. (russ.) **10**, 807 (1937).

durch Arsentrioxyd zu schützen. Es wird ein Hopcalit mit den Bestandteilen (Mn/Cu/Co/Be/Si) empfohlen. Mangandioxyd als Promotor bei der katalytischen Schwefeldioxyd-Oxydation durch Luft mittels Vanadinpentoxyd erzielte unter anderen Trägern das beste Resultat (*Charmadarjan, Brodowitsch*[108]).

Unter verschiedenen untersuchten Kontaktstoffen besitzt nach *Wolfkowitsch* und *Zierlin*[109]) nur Mangandioxyd und Kupfersulfat eine geringe katalytische Wirkung bei der Gewinnung von Ammoniumsulfat aus gasförmigem Schwefeldioxyd, Ammoniak und Wasserdampf.

Von *L. Berl*[110]) wird über ein Verfahren zur Oxydation von Schwefelwasserstoff mittels Eisen- und Manganoxyden referiert.

Ein Beispiel heterogener Katalyse im System fest-fest ist die Oxydation von Ferrocyankalium, das mit oberflächenreichen Pulvern geschüttelt wird, u. a. auch mit Mangandioxyd. Die Wirkung wächst mit steigender Menge angewandten Pulvers, ist aber dieser nicht proportional. Es wird von *Kutzelnigg*[111]) angenommen, dass die Reaktion auf der Wirkung des aktiviert adsorbierten Luftsauerstoffs beruht.

Die Reduktion von Kaliumpermanganat wird durch die Anwesenheit kleinster Mengen Mangandioxyd beschleunigt[112]), ebenso die Zersetzung von Kaliumchlorat[113]) [114]) [115]). So wird auch Wasserstoffsuperoxyd rasch in Wasser und Sauerstoff zerlegt.

Nach einem speziellen Verfahren der *Eastman Kodak Co.*[116]) werden gewisse Holzkohlensorten mit Mangandioxyd aktiviert, indem das Kohlen- und Mangandioxyd-Gemisch auf ca. 900 °C erhitzt und bei ca. 1200 °C in Gegenwart eines inerten Gases akti-

---

108) Chem. J. Ser. B. J. ang. Chem. (russ.) **7**, 725 (1934).
109) Chem. J. Ser. B. J. ang. Chem. (russ.) **7**, 725 (1933).
109) Z. anorg. Ch. **211**, 257 (1933).
110) Russ. Pat. 19 618 vom 25. 11. 27.
111) B. **63**, 1753 (1930).
112) *G. Rapin,* C. r. **189**, 699 (1929).
113) *Austin* u. a., Am. Soc. **48**, 1790 (1926).
114) *Belenjki* u. a., Naukow. Sap. Katerin. Nankowo Dosl. Katedri chemji (1926) 171.
115) *Balarew,* Koll. Z. **65**, 317 (1934).
116) A. P. 2 091 696 vom 14.8. 35.

viert wird. Der Braunstein wird anschliessend durch Mineralsäuren herausgelöst und hinterlässt eine äussert aktive, poröse Holzkohle.

E. D. Jesse[117]) oxydierte reinen, amorphen Kohlenstoff mit Mangandioxyd als Katalysator. Nach *Alexejewsky*[118]) ist Mangandioxyd ein gutes Adsorbens für Ammoniak.

β) Organische.

Mangandioxyd oder Mangandioxydhydrat werden oft zur Oxydation von Leukobasen in der Farbenindustrie verwendet oder zur Einführung von Hydroxylen, auch zur Oxydation von Methylgruppen (z. B. Benzoesäure oder Benzaldehyd aus Toluol)[119]).

Da die Adsorption von Anilin an der Oberfläche von Mangandioxyd eine Oxydation zu Azobenzol bewirkt, kann man es in der Anilinindustrie zur Adsorption der giftigen Anilindämpfe in speziellen Gasschutzmasken verwenden[65]).

Bei der Umwandlung von Cyclohexan in Benzol oder Methan mit einem Nickelkontakt spielt Mangandioxyd nach *A. Juliard*[120]) als Promotor eine Rolle.

Zur Bestimmung des Durchbruchs organischer Dämpfe bedient sich *Posspechow*[121]) einer Manganoxyd-Kupferoxyd-Katalysatorschicht, wobei die infolge der Kohlensäurebildung auftretende Reaktionswärme gemessen werden kann.

Von nicht grosser Bedeutung ist die Oxydation von Methan mit Mangandioxyd. *Yant* und *Hawk*[122]) benutzten ein Methan-Luftgemisch von 3—4 % Methan und leiteten dieses mit einer Geschwindigkeit von 25 ccm/Minute durch ein 10 cm langes, mit Hopcalit gefülltes Kontaktrohr.

B. Kubota und *Yamanaka*[123]) setzten Methan mit Wasserdampf bei 1000 °C mit einem Nickelkontakt um, dem Mangan-

[117]) Ind. Eng. Chem. **28**, 234 (1936).
[118]) J. chim. gén. (russ.) **10**, 137 (1940).
[119]) *Koslow* und *Wolfsson*, J. Chem. Ind. (russ.) **12**, 1167 (1935).
[65]) Loc. cit.
[120]) Bull. Soc. Chim. Belgique **46**, 549 (1937).
[121]) Chem. J. Ser. B. J. ang. Chem. (russ.) **10**, 305 (1937).
[122]) Am. Soc. **49**, 1454 (1927).
[123]) Bull. Chim. Soc. Japan **4**, 211 (1929).

dioxyd als Promotor beigegeben war. *Campbell* und *Gray*[124]) oxydierten ein 5 %iges Methan-Stickstoff-Gemisch über Kupferoxyd mit kohlenoxydfreier Luft zwischen 560° und 705° C. Bei einem Promotorzusatz von Mangandioxyd beginnt die Oxydation schon bei 215° C und wird bei 675° C quantitativ.

Äthylen in Konzentrationen von über 10 % mit Wassergas reagiert über einem Mangandioxyd/Kupferdioxyd/Kobaltoxyd- Hopcalit unter Bildung höherer Kohlenwasserstoffe[125]). Benzol verbrennt in Luft über Hopcalit schon bei 70° C quantitativ, während unter normalen Bedingungen ohne Katalysator die Verbrennung erst bei 490° erfolgt.

In der photochemischen Katalyse kann Mangandioxyd einige Bedeutung erlangen, wie das von *Calcagni*[126]) am Beispiel der Hydrolyse von Calciumcyanamid gezeigt wurde. Zu erwähnen ist auch die Umsetzung von Cyanamid in Harnstoff mittels Manganoxyd-Katalysatoren nach *Yoneda*[127]).

2. Allgemeine Verwendung

Kolloidales Mangandioxyd wird als Depolarisator in Trockenbatterien verwendet. Wegen der hohen Leitfähigkeit wird Mangandioxyd zur Anfertigung von Anoden benützt und kann mit Metallen kombiniert als Detektor für elektrische Wellen gebraucht werden. Infolge des bei der thermischen Dissoziation freiwerdenden Sauerstoffs dient Mangandioxyd in der Glasindustrie als Oxydationsmittel zum Entfärben von Glas. Die so entfärbten Gläser werden jedoch langsam am Licht violett. Ebenso werden Klinker, Steingut, Ziegel etc. mit Mangandioxyd gefärbt. Eine Mischung von Manganoxyd und Eisenoxyd gibt eine braune Glasur für Töpferwaren. Grössere Bedeutung hat die Verwendung von Mangandioxyd bei der Herstellung trocknender Öle gefunden, wo es als sog. „Sikkativ" den Trocknungsprozess wesentlich beschleunigt. Da Mangandioxyd ein gutes Elektrolytadsorbens ist, kann man es in fein verteilter Form zur Enteisenung von

[124]) J. Soc. chem. Ind. **49** T, 447 (1930).
[125]) *D. Smith,* Am. Soc. **52**, 3221 (1930).
[126]) Ann. chim. applicata **30**, 153 (1940).
[127]) J. Sci. Soil Manure, Japan, **11**, 454 (1937).

Rohwässern verwenden. So beruht die von *Tschichikow* und *Balichima*[128]) angeführte Methode zur Enteisenung der Lösungen des Zinks ebenfalls auf der ionenadsorbierenden Wirkung des Mangandioxydes. Siehe auch die Arbeiten von *G. Kreimer*[129]).

Zur Oxydation von Manganoxydul oder Mangandioxyd zur Permanganatstufe werden nach Angaben der *Soc. des Usines Chim. „Rhône-Poulenc"*[130]) sauerstoffhaltige Gase durch eine Suspension von Manganoxydul oder Mangandioxyd in geschmolzener Pottasche geleitet; siehe auch *Putnoky*[131]). Die *Soc. Elettrica ed Elettrochimica del Caffaro, Milano,* oxydieren Manganoxyde zu Permanganat z. B. bei 230—260°, wobei ein Wasserdampfpartialdruck von mindestens 50 mm Hg aufrechterhalten wird[132]).

In der analytischen Chemie kann Mangandioxyd zur Trennung des Ioniums von anderen radioaktiven Elementen verwendet werden, was auf dem selektiven Adsorptionsvermögen des ersteren gegenüber Ionium beruht[133]). Im katalytischen Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs mit Metalloxyden spielen die Oxyde des Mangans ebenfalls eine gewisse Rolle[134]) [135]).

Noch zu erwähnen ist die oft in Laboratorien angewendete Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Mangandioxyd:

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_4 + 2\,H_2O$$
$$MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

E. Reaktionsmechanismus der Kohlenoxydoxydation

a) Adsorption.

Da die Gasadsorption für die katalytische Oxydation von Kohlenoxyd von primärer Bedeutung ist, sollen, bevor das Oxyda-

---

[128]) Buntmetalle (russ.) **11**, Nr. 9, 67 (1936).
[129]) J. Chem. Ind. (russ.) **7**, 165 (1930).
[130]) Schw. P. 134 083 vom 3. 5. 28.
[131]) Ch. Rundschau Mitteleuropa-Balkan **8**, 43 (1931).
[132]) It. P. 394 515 vom 22. 9. 41.
[133]) *A. Pylkow,* Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) **1** (63), 589 (1931).
[134]) *N. Morita* u. a., Bull. Chem. Soc. Japan **14**, 9 (1939).
[135]) *Morita, Tanaka* und *Titani,* Bull. Chem. Soc. Japan **14**, 520 und **15**, 1 (1939).

tionsproblem an sich erläutert wird, eingangs die verschiedenen Adsorptionsphänomene der an der Reaktion $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ teilhabenden Gase an Metalloxydkontakten besprochen werden.

Freundlich und *Ostwald* haben für die Abhängigkeit der Adsorption von der Konzentration des Adsorptives folgende Gleichung aufgestellt:

$$\underline{A = A_0 \cdot p^{1/n}}$$

A = adsorbierte Gasmenge
A_0 = Adsorptionskonstante
p = Gaskonzentration
n = Exponentialkonstante $(n > 1)$

Die adsorbierte Gasmenge wird oft auch direkt mit dem Gasdruck in Abhängigkeit gebracht. Die adsorbierte Gasmenge wird auf die Oberfläche resp. auf das Gewicht des Katalysators bezogen. Die Freundlich'sche Formulierung hat nur begrenzte Gültigkeit. *Langmuir* hat deshalb versucht, insbesondere für Adsorption in monomolekularer Schicht, eine andere Beziehung aufzustellen:

$$A = \alpha \cdot \beta \cdot \frac{p}{1 + \beta \cdot p}$$

α und β sind substantielle und experimentelle Konstanten.

Nach *Roginsky* und *Zeldowitsch* [136]) folgen die Adsorptionsisothermen bei der molekularen Adsorption von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf bei kleinen Bedeckungsgraden in weiten Grenzen der Freundlich'schen Gleichung und bei mittleren und höheren Bedeckungsgraden der Gleichung von *Langmuir*.

Elowitz und *Roginsky* [137]) benützen für die Adsorption des Kohlenoxyds an Mangandioxyd folgende Beziehung:

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot e^{-\alpha \cdot q}, \quad \text{wobei}$$

q = adsorbierte Menge Kohlenoxyd in ccm
t = Zeit in Minuten

---

[136]) Acta phisiochimica URSS 1, 554 (1934).
[137]) Acta phisiochimica URSS 7, 295 (1937).

$$\left.\begin{array}{l} a = \\ \alpha = \end{array}\right\} \text{Konstanten}$$

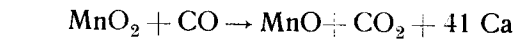
A. F. Benton[138]) hat im Jahre 1923 die ersten Adsorptionsversuche an Mangandioxyd und Hopcalit durchgeführt. Er unterscheidet primäre Adsorption durch Hauptvalenzen von sekundärer Adsorption durch Nebenvalenzen. Die primär adsorbierten Gasmoleküle sollen hartnäckiger festgehalten werden; die Adsorptionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, und der Druck erreicht bald einen optimalen Wert. Bei der sekundären Adsorption soll dagegen die Adsorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur fallen und das adsorbierte Gasvolumen proportional mit steigendem Druck zunehmen. Die Adsorptionsversuche wurden bei Atmosphärendruck vorgenommen. Kohlendioxyd wird am stärksten adsorbiert, dann Kohlenoxyd, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Später haben *Hoskins* und *Bray*[139]) Isothermen von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlendioxyd an Mangandioxyd, Kupferoxyd und Hopcalit aufgenommen. Bei höheren Drucken wird an Mangandioxyd Kohlendioxyd am stärksten adsorbiert. Die Kohlendioxyd- und Sauerstoffadsorption sind reversibel. Kohlenoxyd wird stark adsorbiert, ist dagegen nicht vollkommen desorbierbar, besonders von Kupferoxyd wird Kohlenoxyd stark festgehalten. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist bei Zimmertemperatur gering, bei den Oxydgemischen etwas grösser. Dagegen ist sie bei erhöhter Temperatur bei den Oxydgemischen geringer als bei den einzelnen Komponenten. Die Kohlenoxydadsorption bestimmten sie als doppelt so gross wie diejenige von Kohlendioxyd und diese war zehnmal so gross wie die Adsorption von Sauerstoff.

Nach *Foote* und *Dixon*[140]) ist die Adsorption von Kohlendioxyd an Mangandioxyd bei 25° reversibel. Die Kohlenoxyd-Adsorption ist dagegen weitgehend irreversibel. Es wird weniger Kohlendioxyd aufgenommen als Kohlenoxyd, bezogen auf das Volumen um ca. die Hälfte. Die maximale Kohlendioxydaufnahme

---

[138]) Am. Soc. **45**, 887 (1923).
[139]) Am. Soc. **48**, 1454 und 2060 (1926).
[140]) Am. Soc. **53**, 55 (1931).

betrug ca. 12 ccm/g Katalysator. *C. E. Laming*[141]) nahm Isothermen von Kohlendioxyd an Mangandioxyd bei 0 ⁰ C auf und erhielt, entsprechend der besseren Adsorbierbarkeit bei niedriger Temperatur, grössere Werte. Nach *J. Zeldowitsch*[142]) werden alle Gase an Mangandioxyd molekular adsorbiert. Die Kohlenoxyd- und Sauerstoff-Adsorption ist nur unter 0 ⁰ C merklich. Die aktivierte Adsorption von Kohlenoxyd ist gemäss der Gleichung:



$$MnO_2 + CO \rightarrow MnO + CO_2 + 41 \text{ Cal}$$

mit einer Oxydation zu Kohlendioxyd begleitet. Mit dem adsorbierten Kohlendioxyd befindet sich im Gasraum daher eine entsprechende Menge Kohlendioxyd im Gleichgewicht. Es treten folgende Adsorptionswärmen auf:

Sauerstoff:	2300 cal/Mol
Kohlenoxyd:	2600 cal/Mol
Kohlendioxyd:	5500 cal/Mol

Nach *Garner* und *Ward*[143]) beträgt die Sauerstoffaufnahme ca. 1/4 der Kohlenoxydaufnahme. Bei einer vorangehenden Kohlendioxydbehandlung des Adsorbens wird kein Sauerstoff mehr aufgenommen. Hingegen wird bei einer Behandlung mit Kohlenoxyd die Oberfläche für die Sauerstoffadsorption aktiviert. Die Adsorptionswärmen waren höher als bei nicht gasbehandelten Adsorbentien. Als Adsorbentien dienten Gemische aus Mangansesquioxyd und Manganoxyduloxyd.

Charachorin und *Elowitz*[144]) machten ihre Messungen ebenfalls bei kleinen Drucken und bei Zimmertemperatur. Sie stellten fest, dass an Mangandioxyd Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff adsorbiert werden, wobei aber nur Kohlenoxyd in einen aktivierten Zustand übergeht.

Bray und *Drape*[145]) adsorbierten bei einer Temperatur von 25 ⁰ C Wasserdampf an Mangandioxyd und Hopcalit. Die Isothermen sind fast identisch mit den entsprechenden Kohlendioxyd-Iso-

---

141) Am. Soc. **52**, 2411 (1930).
142) Acta phisiochimica URSS **1**, 449 (1934).
143) Soc. London (1939) 857.
144) Acta phisiochimica URSS **5**, 325 (1936).
145) Proc. National Acad. Sci. Washington **12**, 295 (1926).

thermen bis zu einem bestimmten Druckwert, der je nach Beschaffenheit des Katalysators verschieden sein kann, von dem an eine plötzliche Zunahme der adsorbierten Dampfmenge beobachtet wurde. Sobald der Dampfdruck etwa den halben Wert des für die Versuchstemperatur gegebenen Sättigungsdruckes überschritten hat, wird dieser Druckwert erreicht, der in der graphischen Aufzeichnung der Isothermen durch den charakteristischen Knick der Kurve veranschaulicht wird. Von diesem Wert an können weiterhin bis zu 90 % der bereits aufgenommenen Wasserdampfmenge noch gut adsorbiert werden. Selbstverständlich kann es sich in diesem Fall nicht mehr um molekulare Adsorption handeln, sondern in den durch die poröse Struktur der Oberfläche bedingten Zwischenräumen und Kapillaren beginnt sich der Dampf zu kondensieren und füllt diese allmählich aus. Dies ist wiederum mit einer beträchtlichen Verringerung der Oberfläche verbunden, durch die der Katalysator nach und nach jede reaktionsbeschleunigende Wirkung verliert.

C. E. Laming[141]) stellte fest, dass der Desorptionsteil der Adsorptionsisotherme bei der Aufnahme von Wasserdampf an Mangandioxyd in seiner Lage nicht mit dem Adsorptionsteil der Kurve übereinstimmt. *Foote* und *Dixon*[146]) befassten sich

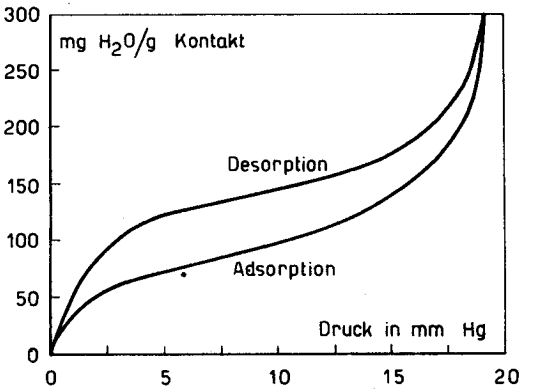


Fig. 1. Adsorptionsisotherme von Wasserdampf an reinem Mangandioxyd

[141]) Loc. cit.
[146]) Am. Soc. 52, 2170 (1930).

näher mit der Adsorption von Wasserdampf an Mangandioxyd und dem damit verbundenen Hysteresisphänomen. Sie erhielten beispielsweise Adsorptionsisothermen, wie sie Fig. 1 zeigt.

Nach *H. Taylor* und *A. Williamson*[147]) spielt bei der Promotorwirkung von Mehrstoffkatalysatoren nicht nur die Vergrösserung der wirksamen Oberfläche eine Rolle, vielmehr ist der Geschwindigkeit der einzelnen Adsorptionsprozesse grössere Bedeutung beizumessen. So ist z. B. bei einem Mangandioxyd-Kobaltoxyd-Katalysator die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff bei ca. 185 ^{0}C 700 mal grösser als diejenige von Wasserstoff an reinem Mangandioxyd.

Zur Promotorwirkung eines Mehrstoffkatalysatorsystems behauptet *H. Pincass*[148]), dass die Aktivatoren möglichst viele Spektrallinien mit dem Katalysator gemeinsam haben müssen, um eine bestmögliche Wirkung zu erzielen.

H. Draper[149]) befasste sich mit Untersuchungen über das Porenvolumen von Mangandioxyd, Kupferoxyd und Hopcalit. Es wurde festgestellt, dass das Porenvolumen der einzelnen Oxydkomponenten geringer ist als dasjenige des Zweistoffsystems. Schlechte Katalysatoren mit geringer Porosität haben enge Kapillaren (Radius ca. 85—150 Å), während gute Katalysatoren mit grosser Porenoberfläche Kapillarradien bis zu 700 Å aufweisen.

b) Oxydation.

Die Geschwindigkeit der Reaktion $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ ist abhängig von der wirksamen Oberfläche des verwendeten Katalysators; diese kann aber bei ein und derselben Kontaktsubstanz verschieden sein und richtet sich nach der Herstellungsmethode, die bestimmend ist auf die physikalischen Eigenschaften des Katalysators. Man kann nun eine bessere räumliche Lage der Teilchen erzielen, indem man einen geeigneten Träger während der Herstellung dem Katalysator beimischt. Der Träger soll seinerseits eine beschleunigende Wirkung auf die Gasreaktion ausüben, so dass eine additive, verbesserte Wirkung erzielt werden kann.

---

[147]) Am. Soc. **53**, 813 (1931).
[148]) Metallbörse **22**, 625 (1932).
[149]) Am. Soc. **50**, 2637 (1928).

Einerseits wird dadurch die Bildungs- oder Zersetzungsgeschwindigkeit der während des Kontaktvorganges entstehenden Zwischenverbindungen beeinflusst, anderseits spielen, ganz besonders bei Oxydverbindungen, gewisse Austauschreaktionsmöglichkeiten von gemeinsamen Atomen, wie z. B. Sauerstoffatomen, innerhalb der Phasen fest-fest eine wichtige Rolle. Der Katalysator erleidet primär eine chemische Reduktion nach folgender schematischer Darstellung (Me ist das jeweilig verwendete Metall):

$$\text{Me-Oxyd} + CO \rightleftarrows Me \cdot O \cdot CO \rightleftarrows Me \cdot OCO \rightleftarrows Me + CO_2$$

Die Reduktion des Oxydes erfolgt nur bis zu einem bestimmten Endwert MnO_n, wobei n kontinuierlich die Werte von 2 bis 1,8 durchläuft. Das Kohlenoxyd wird primär adsorbiert und tritt in diesem Zustand in Reaktion mit dem Oxydsauerstoff. Es wird aber mehr Sauerstoff umgesetzt, als der Katalysator abgeben kann und es können grössere Mengen Kohlenoxyd mit einer verhältnismässig kleinen Menge Metalloxyd in Kohlendioxyd übergeführt werden. Dies geschieht auf Kosten des Luftsauerstoffs, der auch den primär reduzierten Katalysator partiell wieder reoxydiert. *Frazer* und *Whitsell*[150]) vertreten die These der wechselweisen Reduktion und Oxydation. *Bray* und *Almquist*[151]) beschäftigten sich zur gleichen Zeit mit der Wirkung der Oxydgemische und suchten diese dadurch zu erklären, dass ein Gemisch, bei dem ein Teil der Valenzkräfte zur inneren Absättigung gebraucht wird, den adsorbierten Luftsauerstoff durch Langmuir'sche Valenzkräfte weniger stark festhält, als es die reinen Oxyde zu tun vermögen. *Pieters*[91]) fand, dass bei der vollständigen Oxydation des Kohlenoxyds nicht die gesamte Kohlendioxydmenge im Restgas nachgewiesen werden kann, indem ein Teil derselben an der Kontaktoberfläche festgehalten wird. Ausser Kohlenoxyd und Kohlendioxyd wird auch der Luftsauerstoff an der Kontaktoberfläche adsorbiert und tritt dort mit dem ebenfalls adsorbierten Kohlenoxyd in Reaktion. Im Gegensatz zu *Frazer*[150]) schreiben *Finkelstein* u. a.[152]) die be-

---

[150]) Am. Soc. **45**, 2841 (1923).
[151]) Am. Soc. **45**, 2305 (1923).
[91]) Loc. cit.
[150]) Loc. cit.
[152]) Chem. J. Ser. W. J. phys. Chem. (russ.) **3**, 425 (1933).

schleunigende Wirkung des Metalloxydes einer primären Adsorption des Luftsauerstoffes zu nach folgendem Schema:

$$O_2 \rightarrow O_2^* \text{ adsorbiert}$$
$$O_2^* + 2\,CO \rightarrow CO_2$$

Es wird auch eine Aktivierung des Sauerstoffs durch abwechselnde Reduktion und Oxydation der Katalysatorfläche angenommen. In der Erforschung des Kohlenoxyd-Oxydationsprozesses an Metalloxydkatalysatoren geht man jetzt allgemein darin einig, dass dieser in zwei Phasen erfolgt, die sich zeitlich teilweise überdecken. Die erste Phase beginnt mit der Oxydation des Kohlenoxyds auf Kosten des Oxydsauerstoffs, und die zweite endet mit der Oxydation des Kontaktes mittels des Luftsauerstoffs [153]).

N. Schurmowskaja und *B. Bruns* [154]) führen diese Gedankengänge noch etwas weiter aus. Nach ihrer Auffassung ist die Oxydation des Kohlenoxyds an der Katalysatoroberfläche in bezug auf Kohlenoxyd eine Reaktion nullter Ordnung. *Charachorin, Roginsky* u. a. [155]) und *Jelowitsch* u. a. [156]) präzisieren die beiden Vorgänge insofern, dass in der ersten Phase, vorwiegend bei Drucken unterhalb 0,5 mm Hg, Chemosorption vorherrscht, während zuletzt mehr die aktivierte Adsorption in Erscheinung tritt. Ausserdem ist noch in bezug auf Kohlenoxyd ein Übergang der Reaktion nullter Ordnung zur ersten Ordnung in Betracht zu ziehen. Die Chemosorption wird durch Adsorption von Wasserdampf stark begünstigt.

Nach *J. C. W. Frazer* und *C. E. Greider* [157]) durchläuft Mangandioxyd während der katalytischen Wirkungszeit folgende vier Stadien:

$$MnO_2 \rightarrow MnO\ (+\,{}^1/_2\,O_2)$$
$$1\,{}^1/_2\,MnO_2 \rightarrow {}^1/_2\,Mn_3O_4\ (+\,{}^1/_2\,O_2)$$
$$MnO + CO_2 \rightarrow MnCO_3$$
$$CO + ({}^1/_2\,O_2) \rightarrow CO_2$$

Die orange Farbe des Produktes wird auf das entstandene Mangancarbonat zurückgeführt. Die Entstehung von Mangancarbonat

[153]) *Roginsky* und *Zeldowitsch,* Acta phisiochimica URSS 1, 595 (1934).
[154]) Acta phisiochimica URSS 6, 513 und J. phys. Chem. 9, 301 (1937).
[155]) Acta phisiochimica URSS 3, 503 (1935).
[156]) J. chim. gén. 9, 673 (1939), Leningrad.
[157]) J. physical. Ch. 29, 1099—1104 (1925).

konnte jedoch nicht nachgewiesen werden und wurde auch auf Grund röntgenometrischer Strukturanalysen von anderen Autoren widerlegt. *Jelowitsch* und *Katschur*[158]) nehmen folgende Zwischenstufen an:

$$MnO_2 + CO \rightleftarrows MnO_2 \cdot CO$$
$$MnO_2 \cdot CO + O_2 \rightarrow MnO_2 \cdot O + CO_2$$
$$MnO_2 \cdot O + CO \rightarrow MnO_2 + CO_2$$

Nach *Schurmowskaja* und *Bruns*[159]) wird die Oberfläche des Mangandioxydes zuerst durch Kohlenoxyd reduziert, dann durch Luftsauerstoff reoxydiert; es bildet sich dabei wahrscheinlich Mangansesquioxyd Mn_2O_3 als Zwischenprodukt, das allmählich durch Reoxydation wieder in Mangandioxyd übergeht. Die Reaktion kann in bezug auf Kohlenoxyd nullter oder erster Ordnung sein und ist nicht nur davon abhängig, ob Chemosorption oder aktivierte Adsorption vorliegt, sondern ist weitgehend auch durch die Beschaffenheit und Herstellung des Katalysators bedingt. Nach *N. C. Jones*[160]) wird auf der Hopcalitoberfläche nur Sauerstoff aktiviert und nicht Kohlenoxyd. *S. Roginsky*[161]) behauptet, dass nur bei reinen Metallkatalysatoren der Sauerstoff in einer bestimmten aktiven Form vorliegt; bei Metalloxyden jedoch soll es sich um den in der Oberflächenschicht bezw. im Zwischengitterraum gelösten, überschüssigen Sauerstoff handeln.

In Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff kann die Chemosorption nach Bruns[162]) weitgehend zurückgedrängt werden, indem während der Kohlenoxyd-Oxydation die Kontaktoberfläche nicht reduziert werden kann. *W. E. Kuentzel*[90]) verhindert die Reduktion der Hopcalitoberfläche durch Anwendung eines Wasserdampfüberschusses bei Temperaturen von 160—195°, womit auch die entstehende Reaktionswärme günstig und schnell abgeleitet werden kann.

Die Reoxydation der Oberfläche geht wesentlich langsamer vor sich, als der Sauerstoff bei der Katalyse verbraucht wird. Das

[158]) J. chim. gén. (russ.) 9, 714 (1939).
[159]) J. physik. Chem. (russ.) 14, 1183 (1940).
[160]) J. physical. Ch. 33, 1415 (1929).
[161]) Acta phisiochimica URSS 9, 475 (1938).
[162]) Acta phisiochimica URSS 7, 875 (1937).
[90]) Loc. cit.

mit der Zeit sich einstellende Missverhältnis bewirkt, dass der Kontakt seine katalytischen Fähigkeiten langsam verliert. Das aktiviert adsorbierte Kohlenoxyd hat die beiden Möglichkeiten, mit Mangandioxyd oder mit gasförmigem, aktiviertem Sauerstoff zu reagieren [153]).

Die durch die verschiedenen Geschwindigkeiten beim Sauerstoffaustausch sich ergebenden Differenzen können durch Anwendung von Mehrstoffkatalysatoren teilweise oder ganz eliminiert werden. Beim Zwei-Komponenten-System Mangandioxyd-Kupferoxyd ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

1. Chemosorption und partielle Reduktion des Mangandioxydes.
2. Aktivierte Adsorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd an der Oberfläche.
3. Austausch des Sauerstoffs innerhalb der festen Phasen Kupferoxyd-Mangandioxyd, d. h. Reoxydation des MnO_n auf Kosten des Kupferoxyd-Sauerstoffs.
4. CO (adsorbiert) $+ \frac{1}{2} O_2$ (adsorbiert) $\rightarrow CO_2$.
5. Reoxydation des Kupferoxyds auf Kosten des Luftsauerstoffs.

Selbstverständlich hat man sich die Reaktionsfolge nicht getrennt und hintereinanderfolgend zu denken, vielmehr verlaufen die einzelnen Vorgänge zeitlich nebeneinander einher. Die Einleitung der Reaktion beginnt aber immer primär mit der Reduktion des Mangandioxyds, da Kupferoxyd erst bei höherer Temperatur durch Kohlenoxyd reduziert wird. Der Austausch des Sauerstoffs innerhalb der beiden Phasen fest-fest geht um so leichter vonstatten, wenn die beiden Oxyde in möglichst feindisperser Form vorliegen und in diesem Zustand bei möglichst großer Oberfläche zur intensivsten Berührung gebracht werden können. Ist der Sauerstoffaustausch vollzogen, reoxydiert sich anschliessend das reduzierte Kupferoxyd durch den Luftsauerstoff. Diese Autoxydation geht mit Leichtigkeit schon bei Zimmertemperatur vor sich, während die Reoxydation des Mangandioxydes unter normalen Bedingungen erst bei erhöhter Temperatur, ca. 90—100 ^{0} C, vor sich geht. Die Reoxydationsgeschwindigkeit ist bei Zimmer-

---

[153]) Loc. cit.

temperatur sehr klein. Der Sauerstoffaustausch im Zwei-Komponenten-System ermöglicht es, dass z. B. Hopcalit, bestehend aus den beiden Komponenten Mangandioxyd und Kupferoxyd, genau wie Kupferoxyd allein, schon bei Zimmertemperatur reoxydiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich aus der Zeit, in der eine bestimmte vorgelegte Menge Natronlauge durch das entstandene Kohlendioxyd in Natriumcarbonat übergeführt wurde[163]).

c) Einfluss von Fremdstoffen auf den Oxydationsvorgang.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Chemosorption durch Anwesenheit von Wasserdampf weitgehend begünstigt wird. Der Katalysator ist nicht nur befähigt, Wasserdampf zu adsorbieren, sondern dieser dringt in die durch die grosse Porosität bedingten Kapillaren ein. Die wirksame Oberfläche wird herabgesetzt, um dann bei vollständiger Belegung ganz zu verschwinden. Der Katalysator ist „vergiftet". *Lamb, Bray* u. a.[86]) verwendeten bei ihren Oxydationsversuchen vorgeschaltete, mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhren, um einer vorzeitigen Ausserbetriebsetzung der Kontakte vorzubeugen. *Almquist* und *Bray*[151]) untersuchten die Wirkung erstmals und stellten fest, dass der Katalysator durch Überleiten trockener Luft wieder regeneriert werden konnte. Der Wasserdampf wird mit Leichtigkeit, besonders bei erhöhter Temperatur, wieder desorbiert. Nach *Schurmowskaja* und *Bruns*[154]) verläuft die Abnahme der Aktivität mit zunehmend adsorbierter Wassermenge linear. Bei 2,7 % Wasseraufnahme ist ein Hopcalitgemisch vollständig vergiftet. Auch Kohlensäure und Stickstoff beeinflussen die Aktivität von Hopcalitkatalysatoren und zwar gemäss der Adsorbierbarkeit der betreffenden Gase[164]). Die durch Adsorption von Gasen oder Dämpfen in ihrer Aktivität herabgesetzten Metalloxydkontakte können durch partielle Desorption in der Hitze und im Vakuum meist vollständig regeneriert werden.

---

[163]) *G. Schwab* und *G. Drikos,* Z. physikal. Ch. A. **185**, 405 (1939)
[86]) Loc. cit.
[151]) Loc. cit.
[154]) Loc. cit.
[164]) *Lamb* und *Vail,* Am. Soc. **47**, 123 (1925).

Ganz anders wirken dagegen die auch in kleinsten Mengen vorliegenden Fremdstoffe, deren Gegenwart durch die Herstellungsmethode des Katalysators bedingt ist. Speziell kleinste Mengen Alkali oder allgemein von Elektrolyten können die Aktivität stark herabsetzen oder sogar zum Verschwinden bringen.

F. Prüfungsmethoden zur Bestimmung der Aktivität der Manganoxydkatalysatoren

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften eines Mangandioxyd- oder Hopcalit-Katalysators wird meistens die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd verwendet. Durch eine willkürlich gewählte Hopcalitsäule von bestimmter Höhe und bestimmtem Durchmesser strömt ein Kohlenoxyd-Gasgemisch von definierter Zusammensetzung (0,01—1 % Kohlenoxyd im Gas) mit festgesetzter Geschwindigkeit. Im Restgas findet sich fast alles eingeführte Kohlenoxyd als Kohlensäure wieder. Nach einer gewissen Zeit, die von der Art des Katalysators und dessen Oberfläche, sowie auch von Durchmesser und Höhe der Kontaktsäule und schliesslich auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases abhängig ist, vermag der Katalysator nicht mehr alles Kohlenoxyd zu oxydieren, was durch die Herabsetzung der freien aktiven Zentren auf der Oberfläche bedingt wird, z. B. durch Adsorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd. Von diesem Zeitpunkt an kann Kohlenoxyd im Restgas nachgewiesen werden. Die üblichen qualitativen und quantitativen Kohlenoxyd-Bestimmungsmethoden reichen aber nicht aus, um eine genügend genaue Analyse des Kohlenoxyds zu gewährleisten, da schon ca. 0,01 % Kohlenoxyd festgestellt werden müssen. Die *Mine Safety Applicances Co., Pittsburgh* [165]) konstruierten einen kontinuierlichen Kohlenoxyd-Anzeiger, der im wesentlichen aus einer Hopcalitzelle besteht, durch die das zu bestimmende Gas geleitet wird und in welcher die durch Adsorption und Reaktion frei gewordene Wärmemenge gemessen werden kann. Die Reaktionswärme ist dem Kohlenoxydgehalt direkt proportional und wird thermoelektrisch

[165]) J. Sci. Instruments 9, 327 (1932).

gemessen. Der Messbereich erstreckt sich bis zu 1,5 % Kohlenoxyd, und die Messgenauigkeit beträgt 0,01 %.

D. A. Posspechow[121]) verwendet dieselbe Messanordnung zur Bestimmung des Durchbruchs organischer Stoffe. Er verwendet eine Kontaktzelle, gefüllt mit einem Hopcalit, bestehend aus 60 % Mangandioxyd und 40 % Kupferoxyd, der sich in einem Thermostaten von 200 ° C befindet. Die nach erfolgtem Durchbruch entstehende Reaktionswärme wird auch hier thermoelektrisch gemessen.

Die *Draeger-Werke, Lübeck*[166]), entwickelten ein Kohlenoxyd-Anzeigegerät, bei dem die bei der Kohlenoxyd-Oxydation auftretende Wärme mittels eines genauen Thermometers gemessen wird.

O. d'Agostino[167]) misst die chemische Aktivität von Mangandioxyd-Sorten, die für die Herstellung von Trockenelementen vorgesehen sind, indem er die bei der Reaktion zwischen Mangandioxyd und Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure entwickelte Kohlendioxydmenge pro Zeiteinheit bestimmt, fügt aber hinzu, dass die so gemessene Aktivität mit der depolarisierenden Wirkung des Mangandioxydes nicht parallel einhergeht.

G. Zusammenfassung

Bei einer eingehenden Sichtung der Arbeiten über die Wirkungsweise der Manganoxyde, welche zur Beschleunigung oxydativer Prozesse Verwendung finden, ergibt sich die Tatsache, dass über den Verlauf der Gesamtreaktion und insbesondere einzelner Teilreaktionen noch kein eindeutiges Bild gegeben werden kann. Festzustehen scheint einzig, dass in einem Zweistoff-Kontaktsystem bei den stattfindenden, wechselweisen Reduktions- und Reoxydationsvorgängen sowohl der Luftsauerstoff und der gebundene Sauerstoff des Manganoxydes als auch in erheblichem Masse

---

[121]) Chem. J. Ser. B. J. ang. Ch. (russ.) **10**, 305 (1937).

[166]) *J. Schmidt,* Das Kohlenoxyd (Akad. Verlagsanstalt Leipzig (1935), S. 207.

[167]) Ric. Sci Progr. tecn. Econ. naz. (2) **9** I, 195 (Roma) (1938).

der Sauerstoff des beigemischten Metalloxydes beteiligt ist. Hinsichtlich des Vergiftungsvorganges auf der Kontaktoberfläche sind jedoch die verschiedensten Theorien aufgestellt worden, die zum Teil sehr stark voneinander abweichen. Bekannt sind bei niedrigen und mittleren Temperaturen die Wirkungen des Wasserdampfes. Sind nur geringe andere Einflüsse wirksam, so wird vielfach dieser als Ursache von Kontaktveränderungen angesehen.

Zweck und Ziel dieser Arbeit sind daher, diese Veränderungen an der Oberfläche des Manganoxydhydrates näher zu untersuchen. Ausserdem soll die Frage geprüft werden, ob es nicht möglich ist, Kontakte herzustellen, welche gegenüber die Oberfläche vergiftenden Einflüssen und Stoffen weniger empfindlich sind, ohne dass die katalytische Beschleunigung der Hauptreaktion dabei in Mitleidenschaft gezogen wird.

Wegleitend für diese Versuche waren die Bedingungen, welche an einen Katalysator im allgemeinen gestellt werden müssen, d. h. insbesondere die nachfolgenden zwei Punkte:

a) Der Kontakt soll einerseits durch seine stofflich chemische Beschaffenheit, anderseits durch seine verhältnismässig grosse Oberflächenentwicklung die Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten chemischen Umsetzung beschleunigen.

b) Der Kontakt soll nach Beendigung der Reaktion sowohl chemisch wie physikalisch unverändert sein, d. h. er soll hierbei auch keinerlei Einbusse an seiner katalytischen Wirksamkeit bei erneuter Benützung erleiden. Erfüllt nun ein Katalysator diese beiden Bedingungen nicht, so kann er nicht als vollwertig bezeichnet werden. Die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Umsetzung wird so die erste Folge einer partiellen Vergiftung des Katalysators sein.

Die Ursachen einer Kontaktvergiftung können folgende sein:

1. Bei erhöhter Temperatur kann als Folge einer stark exothermen Reaktion durch Umkristallisation oder Sammelkristallisation die wirksame Oberfläche stark herabgesetzt werden.
2. Die Katalysatoroberfläche wird durch die Edukte und Produkte chemisch verändert.

3. Die an der Reaktion teilnehmenden oder dabei entstehenden Stoffe können von der Katalysatoroberfläche allmählich festgehalten werden, wodurch die wirksame Oberfläche des Kontaktes ebenfalls verkleinert wird.

Für die Kohlenoxyd-Oxydation kommt die unter 1. angegebene Möglichkeit einer Veränderung nicht in Frage, da trotz des exothermen Verlaufs der Umsetzung keine wesentlichen Erwärmungen (ca. 60—70 ^{0} C) am Kontakt auftreten, die eine Veränderung des kristallinen Gefüges hervorrufen könnten.

Es ist nun zu untersuchen, ob z. B. bei der Kohlenoxyd-Oxydation ausser Wasserdampf noch anderen Stoffen, die bei der Reaktion zugegen sind, eine kontaktvergiftende Wirkung zuzuschreiben ist, und auf welche Art und Weise diese zustandekommt.

Die Messung der Wirksamkeit eines Katalysators setzt eine einwandfreie Methode zur Qualitätsbestimmung des Kontaktes voraus. Ebenso sind die Reaktionsteilnehmer im Zusammenhang mit der Katalysatoroberfläche einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Zur Abklärung dieser letzteren Frage scheint vor allem die Prüfung des Adsorptionsvermögens des Kontaktes gegenüber den in Frage kommenden Stoffen geeignet zu sein.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

Zu Beginn soll kurz darauf hingewiesen werden, dass alle Arbeiten und Untersuchungsmethoden nur an Mangandioxydhydrat oder Mischungen von Mangandioxydhydrat mit anderen Metalloxyden ausgeführt wurden. Auch beziehen sich die Versuche ausschliesslich auf die Kohlenoxydoxydation.

A. Die Prüfung von Manganoxydkatalysatoren für die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd

1. Methode für feuchtes Gas

Das Prinzip der Methode besteht darin, dass Luft von definiertem Wasserdampfgehalt mit einem bestimmten geringen Gehalt an Kohlenoxyd mit einer festgelegten Strömungsgeschwindigkeit durch eine gewisse Menge Kontaktsubstanz geleitet wird. Als Mass für deren Brauchbarkeit gilt die Zeit, die sogenannte Aktivitätszeit[170]) bis zu der 90 % des durchgeleiteten Kohlenoxydes zu Kohlendioxyd oxydiert wird.

a) Apparatur.

Für die Konstruktion der Messapparatur waren die Versuchsdaten, welche für die Methode festgelegt wurden, maßgebend. In der Wahl der Konzentration des Gasgemisches, wie auch der Korngrösse der Kontaktsubstanz waren vor allem physiologische Gesichtspunkte wegleitend. Es handelt sich nämlich gerade um jene physiologische Kohlenoxydkonzentration, bei der vom Blut gleiche

[170]) Die Aktivitätszeit wird vielfach auch als Resistenzzeit bezeichnet; siehe Draegerhefte Juni 1930.

Volumina Sauerstoff und Kohlenoxyd aufgenommen werden. Für die Verwendung von Gasschutzgeräten darf der Atmungswiderstand nicht über einem physiologischen Maximum gewählt werden, was wiederum eine Funktion der Korngrösse ist. Die gewählte Korngröße von 1—3 mm ergibt auch für die Meßapparatur keinen zu grossen Widerstand hinsichtlich des Gasdurchgangs. Je kleiner die Korngrösse gewählt wird, um so besser kann bei gleichbleibender Oberfläche die Wirksamkeit des Kontaktes ausgenutzt werden. Die Wahl des Kontaktvolumens von 40 ccm und der Schichthöhe von 6 cm ist eine empirisch bedingte Annahme, ebenso die Wahl der Aktivitätszeit. Vom Zeitpunkt des Kohlenoxyddurchbruchs an erhöht sich die Kohlenoxydmenge im gereinigten Gas von Minute zu Minute beträchtlich, d. h. es macht sich eine progressive und kontinuierliche Vergiftung der Katalysatoroberfläche bemerkbar, welche die Umsatzgeschwindigkeit der Gasreaktion beträchtlich herabsinken lässt, so dass die verwendete Katalysatormenge nicht mehr ausreicht, sämtliches Kohlenoxyd zu oxydieren. Eine relative Feuchtigkeit von ca. 70 % im Gasstrom soll ein Mittel darstellen, wie sie etwa in gefährdeten, mittels Atmungsgeräten zu betretenden Räumen vorkommen kann. Dieser Wert muss aber, wenn einmal gewählt, genau eingehalten werden, um vergleichbare Versuchsreihen zu erhalten.

Zur Erzielung eines Gasgemisches, das 1 ‰ CO in Luft enthalten soll, wird zuerst ein Gemisch von 1 % CO in Luft hergestellt, das dann seinerseits mit einer Geschwindigkeit von 30 Litern pro Stunde einem Luftstrom von 270 Litern pro Stunde beigemischt wird, wodurch eine homogene Gasmischung mit einer Konzentration von 1 ‰ CO erreicht wird.

Der Luftstrom gelangt von A über den Strömungsmesser S_1 durch die Trockentürme T_1 und T_2, die mit Silicagel beschickt sind, durch die Glasfrittenwaschflaschen F_1 und F_2, die Schwefelsäure von bestimmter Konzentration enthalten, was bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 Litern pro Stunde bei 20 ° C einen Wasserdampfgehalt ergibt, der einer relativen Feuchtigkeit von 70 % entspricht. Die Säurekonzentration muss empirisch bestimmt werden, da die abgeführte Wassermenge weitgehend von

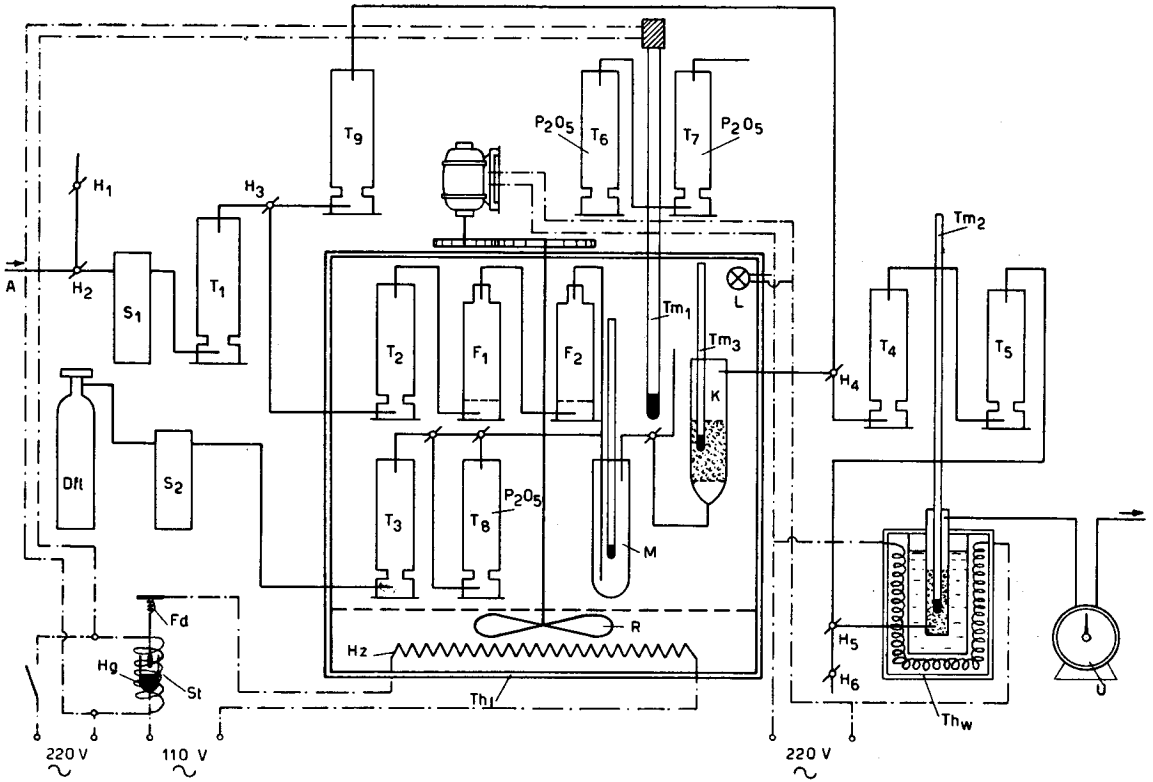


Fig. 2. Apparatur zur Bestimmung der Aktivitätszeit von Manganoxyd-Kontakten

H Gashahn, S Strömungsmesser, T Trockenturm, F Frittenwaschflasche, K Kontaktgefäss, M Gasmischgefäss, Dfl Druckflasche, U Gasuhr, Th_l Luft-Thermostat, Th_w Wasser-Thermostat, Hz Heizung, R Rührwerk, Fd Feder, St Steuerung, Tm Thermometer, L Lichtquelle

der Gasgeschwindigkeit, von der Beschaffenheit der Glasfritte, vom Druck im System etc. abhängig ist. Die Säurekonzentration, die deshalb bei einer Änderung der Apparatur stets neu bestimmt werden musste, bewegte sich zwischen 21—23 %. Der genaue Titer wird durch Messung der Wasserdampfmenge einer bestimmten Gasmenge, welche durch drei hintereinandergeschaltene Chlorcalcium-Röhren geleitet wird, ermittelt. Nach der Beladung mit Wasserdampf gelangt das Gas in die Gasmischzelle M.

Die Gaswaschflaschen F_1 und F_2, der Trockenturm T_2 und die Gasmischzelle M sowie auch das Kontaktrohr mit dem zu untersuchenden Katalysator befinden sich in einem Luftthermostaten, in dem die gewählte Versuchstemperatur (20° C) genau eingehalten werden kann. Durch Verwendung eines Wasserthermostaten könnte zwar die im Kontaktrohr bei der Reaktion entstehende Wärme schneller abgeleitet werden, aus praktischen Gründen wurde aber der Luftthermostat beibehalten. Zur Konstanthaltung der Temperatur ist im Thermostat eine elektrische Heizspirale Hz eingebaut, die mittels einer automatischenn Steuereinrichtung mit angeschlossenem Kontaktthermometer Tm_1 reguliert wird. Über der Heizspirale befindet sich ein Propeller R, der eine rasche Luftumwälzung und dadurch eine gleichmässige Temperaturverteilung gewährleistet.

Der 1 % Kohlenoxyd enthaltende Luftstrom gelangt von der Druckflasche Dfl über den Chlorcalcium-Trockenturm T_3 und über den Strömungsmesser S_2 zur Gasmischzelle M, wo die beiden bisher getrennten Gasströme miteinander vereinigt werden. Von der Gasmischzelle M wird das endgültige Gasgemisch durch ein Kontaktrohr K geleitet, in dem sich der zu prüfende Katalysator befindet. Aus dem Kontaktrohr gelangt der Gasstrom über ein Trockenturmaggregat T_4 und T_5 zur Restgasanalyse.

Die Bestimmung des im Restgas enthaltenen Kohlenoxyds kann nicht mit den üblichen Analysenmethoden durchgeführt werden, da die Kohlenoxyd-Konzentration zu gering ist, um genaue Werte zu erhalten; auch wäre so keine kontinuierliche Bestimmung möglich. Es musste daher eine Methode gewählt werden, die nicht nur erlaubt, geringste Kohlenoxydmengen im Gasgemisch nachzuweisen, sondern auch eine ständige Kontrolle der

Restgase ermöglicht. Die Analyse erfolgt deshalb im wesentlichen analog den Bestimmungsmethoden von *Dräger-Stampe* [166]) *Mine Safety Appliances Co.* [165]) und *Posspechow* [121]). Der Apparat besteht aus einem Wasserthermostaten, in dem sich ein mit Hopcalit gefülltes Kontaktrohr befindet. Die Temperatur des Thermostaten ist gleich der Siedetemperatur des Wassers beim jeweiligen Barometerstand. Bei Anwesenheit geringster Mengen Kohlenoxyd im durchgeleiteten Gas tritt infolge Wärmetönung der Oxydation des Kohlenoxyds zum Kohlendioxyd eine Temperaturerhöhung auf. Diese wird durch ein Präzisionsthermometer Tm_3 bestimmt, welches Ablesungen auf $^1/_{20}$ ^{0}C gestattet. Bei der verwendeten Versuchsanordnung entspricht eine Temperaturerhöhung von 0,41 ^{0}C einem Kohlenoxydgehalt im Gasgemisch von 0,1 $^0/_{00}$.

Das Kohlenoxyd-Luftgemisch (ca. 1 % CO in Luft) befindet sich in der Stahlflasche Dfl. Da bei einer Nachfüllung die Zusammensetzung des Gemisches nicht genau eingehalten werden kann, muss die Gasgeschwindigkeit jeweils so abgeändert werden, dass sich beim Blindversuch dieselbe Temperaturerhöhung am Thermometer Tm_3 ergibt.

b) Versuchsdurchführung.

Die zu prüfende, gepresste Kontaktsubstanz wird zerkleinert und durch Aussieben mit Rundlochsieben (Differenz der Lochdurchmesser $^1/_2$ mm) auf die gewünschte Korngrösse gebracht. Die Substanz wird danach 5 Stunden lang auf 150 ^{0}C erhitzt und von dem so getrockneten Produkt die gewünschte Menge, z. B. 40 ccm, in das Prüfrohr K gegeben und dieses im Luftthermostaten Th_L in die Apparatur eingeschaltet.

Gleichzeitig wird das Kontaktrohr des Kohlenoxyd-Anzeigegerätes mit einem trockenen Luftstrom durchgespült (Umleitung des Spülstroms über Turm T_9), wobei der Wassermantel des Gerätes Th_W auf Siedehitze gebracht wird, bis das Präzisions-

---

[166]) Loc. cit.
[165]) Loc. cit.
[121]) Loc. cit.

thermometer Tm_3 eine konstante Temperatur anzeigt. Sobald dies der Fall ist, wird der Spülstrom unterbrochen und über Hahn H, Trockenturm T_2, das Flaschenaggregat F_1/F_2 in die Gasmischzelle M und von da durch Hahn H ins Freie geleitet. Gleichzeitig wird der 1 % Kohlenoxyd enthaltende Luftstrom von der Druckflasche Dfl über Trockenturm T_3 in die Gasmischzelle geleitet und gelangt mit dem Gesamtluftstrom durch Hahn H ins Freie (Abzug). Auf diese Weise leitet man nun während einiger Minuten alles Gas durch die Apparatur, bis im Gasgemisch die vorgeschriebene Kohlenoxydkonzentration und der verlangte Feuchtigkeitsgehalt vorhanden ist. Jetzt wird durch Drehen von Hahn H der Gasstrom durch das Prüfkontaktrohr K, über die Trockentürme T_4 und T_5 in das Kohlenoxyd-Anzeigegerät geleitet, wobei gleichzeitig mittels einer genauen Stoppuhr die Zeitmessung beginnt.

Druckschwankungen in der Luftzufuhr werden während des Versuches augenblicklich mit dem Ventilhahn H korrigiert. Die Summe der durchgeleiteten Gase wird an der Gasuhr U registriert. Bei eventuell eintretenden Undichtigkeiten an irgend einer Stelle der Apparatur vermindert sich dieser Wert sofort.

Sobald nun infolge Durchbruchs im Prüfrohr K Kohlenoxyd in das Messgerät Th_W gelangt, beginnt sich die Reaktionswärme am Präzisionsthermometer Tm_3 sofort bemerkbar zu machen. Von $^1/_{20}$ zu $^1/_{20}$ ^{0}C Temperaturerhöhung wird die jeweilig entsprechende Zeit notiert, bis die definierte Resistenzzeit überschritten ist. Die Messung wird nun unterbrochen, das Kontaktrohr K entleert und die Versuchsanordnung für eine neue Messung bereitgestellt, indem man wie eingangs beschrieben, das Kohlenoxyd-Messgerät mit einem trockenen Luftstrom durchspült. Dadurch wird die Oxydzelle im Messgerät regeneriert.

Die Kontaktsubstanzen können im Vakuum bei 150 ^{0}C wieder regeneriert werden, geben aber nach mehrmaliger Benützung eine immer kürzere Aktivitätszeit. Eine künstliche Vorbehandlung mit vergiftenden Stoffen, z. B. mit Äthylenoxyd, bedingt ebenfalls eine Verkürzung der Aktivitätszeit, die aber in diesem Fall grössere Werte annimmt, als es bei den sogenannten Ermüdungserscheinungen der unvergifteten Kontaktsubstanz der Fall ist. Tabelle 1 zeigt als Beispiel eine solche Messreihe:

Tabelle 1.
(Beispiel einer Aktivitätszeitbestimmung.)

Zeit in Minuten	Temperatur im Prüfrohr K in ° C	Temperatur am Präzis.-therm. Tm_3 in ° C
0	20,0	98,0
2	39,0	98,0
4	54,0	98,0
6	53,0	98,0
8	48,0	98,0
10	45,5	98,1
12	38,0	98,1
14	35,5	98,2
16	33,0	98,2
18	30,5	98,2
20	29,0	98,2
22	28,0	98,3
24	27,0	98,3
26	27,0	98,4
28	27,0	98,5
30	26,0	98,7
32	26,0	98,9

In Fig. 3 findet sich die graphische Darstellung der in Tab. 1 aufgeführten Werte. Zur Kontrolle wird auch die Temperatur im Kontaktrohr K mittels Thermometer Tm_3 gemessen und aufgezeichnet.

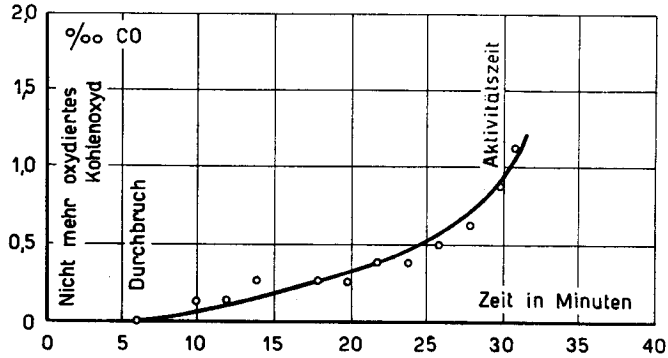


Fig. 3. Beispiel der Aktivitätszeitbestimmung eines Manganoxyd-Kontaktes (A 39) mit feuchtem Gas

2. Methode für trockenes Gas

Während die vorgängig beschriebene Methode eher zur Prüfung von Kontakten unter Verhältnissen bestimmt ist, wie sie für den praktischen Verwendungszweck tatsächlich vorliegen, soll das nachfolgend näher ausgeführte Verfahren so weit als möglich störende Nebenerscheinungen ausschliessen, insbesondere den Einfluss des Wasserdampfes.

Das Prinzip der Methode ist das gleiche wie für feuchtes Gas, nur gelangt statt des feuchten Luftstroms eine mittels Phosphorpentoxyd getrocknete Gasmischung von Kohlenoxyd in Luft zur Anwendung. Die Definition der Aktivitätszeit ist die nämliche.

Die Apparatur ist praktisch dieselbe wie die unter Ziff. 1a) beschriebene Versuchsanordnung. Einzig die Gaswaschflaschen F_1 und F_2 im Luftthermostaten Th_L werden aus dem System ausgeschaltet. An deren Stelle treten zwei mit Glaswolle und Phosphorpentoxyd beschickte Trockentürme T_6 und T_7. Auch der 1 % Kohlenoxyd enthaltende Luftstrom wird durch Einschalten eines zweiten, mit Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenturms T_8 getrocknet. Die Silicagel-Türme T_1, T_2 und T_3 werden im System belassen und dienen der Vortrocknung der Gasströme.

Da die Aktivitätszeiten beider Methoden zwecks besserer Vergleichsmöglichkeit vorteilhaft ungefähr im selben Zeitmass gehalten werden müssen, kann das bisherige Prüfkontaktrohr K in der umgebauten Apparatur nicht mehr verwendet werden. An dessen Stelle tritt ein Adsorptionsrohr von 13 mm innerem Durchmesser (Fig. 4), innerhalb dessen die Katalysatorschichthöhe beliebig variiert werden kann. Zur Ermittlung der geeignetsten Schichthöhe wurden einige Blindversuche ausgeführt. Das Prüfrohr K wurde zunächst mit 5 ccm Kontaktmenge beschickt. Dies entspricht einer Schichthöhe von ca. 4 cm. Als Kontaktsubstanz wurde ein Katalysator mittlerer Qualität gewählt. Darauf wurde die Apparatur wie üblich in Betrieb gesetzt und das Durchbruch-Zeit-Diagramm aufgenommen, das in Fig. 5 dargestellt ist (Kurve a). Der Kohlenoxyddurchbruch erfolgte schon im ersten Moment des Gasdurchgangs, um dann stetig zunehmend den Maximalwert zu erreichen. Auch eine Kontaktmenge von 7 ccm, einer

Schichthöhe von 5½ cm entsprechend, erwies sich als ungenügend (Kurve b), und erst 10 ccm Katalysator, was ungefähr einer Schichthöhe von 7½ cm im Kontaktrohr entspricht (Kurve c), ergab eine Aktivitätszeit von ca. 30 Minuten. Sämtlichen Versuchen wurde daher diese letztere Kontaktmenge von 10 ccm zugrunde gelegt.

Die Versuchsdurchführung ist ebenfalls die nämliche, wie unter 1 b) aufgeführt wurde.

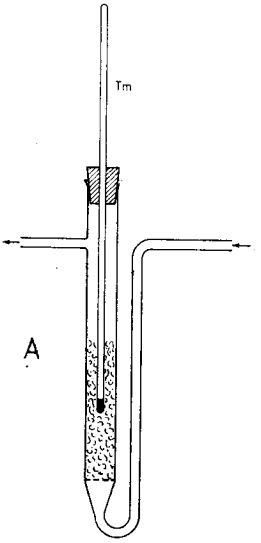


Fig. 4. Adsorptionsgefäss für die Aktivitätszeitbestimmung mit trockenem Gas

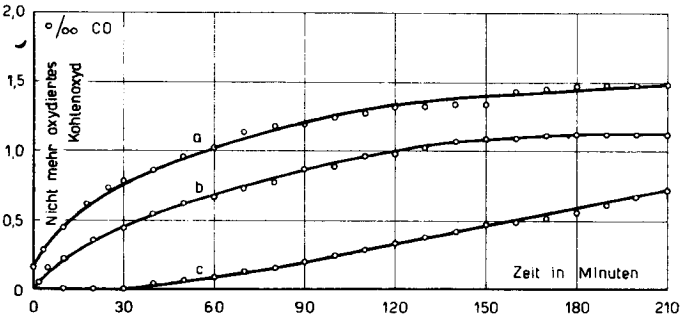


Fig. 5. Abhängigkeit der Aktivitätszeit von der Schichthöhe
a) 4,0 cm Schichthöhe; b) 5,5 cm Schichthöhe; c) 7,5 cm Schichthöhe

B. Herstellung bekannter und neuer Metalloxydgemische

1. Systeme mit zwei Komponenten

a) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 80/20 (80 % MnO_2, 20 % CuO).

150 g pulverisiertes Mangansulfat wird unter Kühlung und kräftigem Rühren in ca. 150 g Wasser gebracht. Unter ständigem Rühren werden 675 g 93 %ige Schwefelsäure zugegeben. Dabei entsteht eine Suspension von Mangansulfat in ca. 77 %iger Säure. Hierauf wird ca. 150 g grob pulverisiertes Kaliumpermanganat während 20 Minuten in kleinen Portionen zugefügt und Sorge getragen, dass die Temperatur im Intervall von 55—75 ° C bleibt. Nach erfolgter Zugabe des Kaliumpermanganats wird noch ungefähr eine Viertelstunde gerührt, um dann den ganzen Inhalt in eine zehn- bis zwanzigfache Menge Wasser in möglichst dünnem Strahl zu giessen. Das gefällte Mangandioxydhydrat setzt sich in ca. 6 bis 10 Stunden ab. Darauf wird die überstehende, stark saure Flüssigkeit mittels eines Hebers entfernt und der Niederschlag mit einer ebenso grossen Menge destillierten Wassers gewaschen, absitzen gelassen, erneut abgehebert und gewaschen, bis in der überstehenden Flüssigkeit kein Sulfation mehr nachgewiesen werden kann. Dies dürfte im allgemeinen nach ca. zehn Waschungen der Fall sein.

Um eine möglichst innige Mischung der beiden Metalloxyde zu gewährleisten, wird das Kupferoxyd direkt in Gegenwart des oben zubereiteten Mangandioxydhydrates gefällt. Zu diesem Zweck werden 95 g wasserhaltiges Kupfersulfat und 55 g wasserfreies Natriumcarbonat in je 200 ccm heissem Wasser gelöst. In gleichen Mengen wird nun die Natriumcarbonatlösung und die Kupfersulfatlösung unter gutem Rühren der Mangandioxydhydratsuspension zugefügt, das Kupferhydroxyd gefällt und nach vollendeter Fällung absitzen gelassen, dekantiert und solange gewaschen, bis die überstehende Lösung praktisch kein Sulfation mehr enthält. *Merill* und *Scalione*[97]) geben die Natriumcarbo-

[97]) Am. Soc. 43, 1986 (1921).

natlösung zuerst in die Manganoxydsuspension, um nachher die Fällung des Kupferoxydes mittels der Kupfersulfatlösung vorzunehmen.

Das Gemisch der gefällten Metalloxyde wird endlich durch Filtrieren von der Hauptmenge des Wassers befreit, dann bei ca. 300 Atm. Druck gepresst, bei 100 ^{0} C vorgetrocknet und bei 150 ^{0} C 5 Stunden lang fertig getrocknet. Das Zerkleinern auf die gewünschte Korngrösse erfolgt vorteilhaft zwischen diesen beiden Trocknungsstufen.

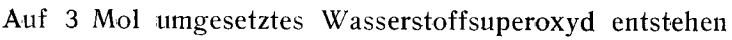
Zu den angewendeten Mengenverhältnissen bei der Herstellung des Mangandioxydhydrats ist zu bemerken, dass diese nicht stöchiometrisch sind. Es ergibt sich ein Überschuss von 93 g Kaliumpermanganat, das dann seinerseits zu Mangandioxydhydrat reduziert wird.

b) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 70/30.

Diese Oxydmischung wurde ebenfalls nach der unter a) beschriebenen Darstellungsmethode hergestellt.

c) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40.

Es wurde hier ein Mangandioxydhydrat nach *Dräger*[26]) hergestellt. Die Fällung des Hydrates wird aus einer neutralen Kaliumpermanganatlösung mittels Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen. Es findet folgende Umsetzung statt:



$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2O_2 \rightarrow 2\,MnO_2 \cdot H_2O + 2\,KOH + 3\,O_2$$

Auf 3 Mol umgesetztes Wasserstoffsuperoxyd entstehen 2 Mol Kaliumhydroxyd. Da dieses aber von der Kontaktoberfläche adsorbiert und dadurch die Qualität des Katalysators stark herabgesetzt wird, muss bei der Reduktion des Permanganats eine äquivalente Menge freie Säure zur Neutralisation zugegen sein. Zur Anwendung gelangt Salpetersäure, deren Salze relativ schlecht adsorbierbar sind und leicht ausgewaschen werden können.

Zur Darstellung werden 80 g Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser gelöst und unter ständigem Rühren innerhalb 10 Stunden

---

[26]) D. R. P. 542 784 Kl. 12 n vom 13. 6. 29.

eine Mischung von 58 g 13,5 %igem Wasserstoffsuperoxyd, 65 g Salpetersäure von der Dichte 1,35 und 2,5 Liter Wasser einfliessen gelassen. Das gefällte Mangandioxydhydrat wird wie üblich gewaschen und getrocknet. Das Kupferoxyd wird, wie unter 1a) beschrieben, gefällt und dem Mangandioxydhydrat beigegeben. Die gesamte Fällung zeichnet sich durch ausserordentliche Feinheit und Homogenität aus.

2. Systeme mit drei und mehr Komponenten

Es sollte versucht werden, ob es nicht möglich ist, die an und für sich sehr wirksamen Systeme mit zwei Komponenten, welche jedoch relativ leicht durch Katalysatorgifte unwirksam werden, durch geeignete Zusätze zu verbessern bezw. giftfest zu machen. So lässt sich z. B. denken, dass die Empfindlichkeit des Kontaktes gegenüber Wasserdampf durch geeignete Zusätze herabgesetzt werden könnte. In Frage kämen beispielsweise anorganische Stoffe bestimmten Dispersitätsgrades und mit vorzugsweise hydrophoben Eigenschaften, die den im Gasstrom enthaltenen Wasserdampf nicht zur Benetzung und schlussendlich zur Adsorption an der Kontaktoberfläche kommen lässt.

Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Mehrkomponentenkontakte hergestellt und als Vergleichssubstanz ein Gemisch von 60 % Mangandioxyd + 40 % Kupferoxyd, wie vorgängig unter 1a) beschrieben, verwendet.

a) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5 % Eisen(3)-oxyd + 5 % Silber in dispersem Zustand.

Ferrioxyd und in vermehrtem Mass auch kolloidales Silber sind anorganische Substanzkörper mit vorwiegend hydrophoben Eigenschaften. Die Eisenkomponente wird z. B. aus Ferrisulfat erhalten, indem eine mässig konzentrierte Ferrisulfatlösung mittels Ammoniak gefällt wird und das rotbraune, flockige Ferrihydroxyd gewaschen und direkt in die feindisperse Mangandioxydhydrat-Kupferoxydfällung hineingerührt wird. Beim Trocknungsprozess des Oxydgemisches verliert das Hydroxyd dann allmählich Wasser, um in hydratisierter, stöchiometrisch nicht

bestimmter Form vorzuliegen. Das Produkt verliert analog zum Mangandioxydhydrat bei weiterer Trocknung und fortschreitendem Alter immer mehr Wasser, um dann in das wasserfreie Ferrioxyd überzugehen. Die Silberkomponente wird als metallische, pulverförmige, feindisperse Modifikation durch Reduktion einer mässig konzentrierten Silbernitratlösung mittels verdünnter Ferrosulfat-Seignettsalzlösung gewonnen und mit dem Ferrihydroxyd zusammen mit der Mangandioxyd-Kupferoxydfällung vereinigt. Diese wird nach *Merill*[97]) hergestellt und wie beschrieben zur Weiterverarbeitung bereitgehalten.

b) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5 % Silber.

Diesem Dreikomponentensystem liegt ebenfalls die *Merill'* sche Mangandioxydhydrat-Kupferoxyd-Fällung zugrunde nebst der beigefügten feindispersen Silberkomponente, die wie unter 2a) beschrieben hergestellt wurde.

c) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5 % feindisperses Gold.

Kolloidales Gold besitzt analog zu feindispersem Silber spezifisch hydrophobe Eigenschaften. Zur Herstellung dieser Goldkomponente werden Feingoldfolien (24 Kt) in Königswasser aufgelöst und die Lösung in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht, jedoch nicht zu stark eingedampft, da sonst das Gold wieder ausgefällt wird. Die konzentrierte Lösung wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mittels Kaliumcarbonatlösung neutralisiert. Danach wird das Gold durch Fällung mittels Wasserstoffsuperoxydlösung in den feindispersen Zustand gebracht. Als Mangandioxydhydrat-Kupferoxydkomponente dient dieselbe wir vorgängig unter 2b) verwendete Oxydfällung.

d) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5 % Mastix.

Es ist bekannt, dass im allgemeinen organische Dämpfe, Flüssigkeiten (Öle etc.) von oxydischen Katalysatoren begierig adsorbiert werden und besonders bei niedrigeren Temperaturen die wirksame Oberfläche des Kontaktes durch Kondensation in

---

[97]) Loc. cit.

den Poren etc. sofort beträchtlich herabsetzen. Die meisten der organischen Adsorptive besitzen hydrophobe Eigenschaften. Es lag daher nahe, eine hydrophobe, organische Substanz zu suchen, die vom Oxydkontakt nur minimal oder gar nicht adsorbiert wird. Die Substanz muss aber der feindispersen Form der Mangandioxydfällung entsprechend in ebenso feiner Form beigemischt werden können. Mastix, das Harz der Pistacia lentiscus, kann z. B. durch Ausflocken seiner kolloidalen Lösung in eine äusserst feindisperse Form gebracht werden. Das Harz wird in Äthylalkohol kolloidal gelöst und durch Herabsetzen der Alkoholkonzentration mittels Wasser in feindisperser Form ausgeflockt und dem als Vergleichssubstanz dienenden Mangandioxydhydrat-Kupferoxydgemisch beigegeben.

e) Mangandioxyd-Ferrioxyd-Kontakt 60/40 + 5 % Silber in dispersem Zustand.

Diese Kontaktsubstanz weicht grundsätzlich von allen übrigen hergestellten Katalysatoren ab, indem die Kupferoxydkomponente gänzlich weggelassen wurde. Es soll hier untersucht werden, inwieweit ein anderes Metalloxyd als Kupferoxyd die Stelle als Sauerstoffüberträger bei der Kohlenoxydoxydation übernehmen könnte. Das Mangandioxydhydrat wird nach der *Merill*'schen Methode hergestellt und die Eisenkomponente als Hydroxyd, gefällt aus Ferrisulfat mittels Ammoniak, beigemischt. Die metallische Silberkomponente wird aus Silbernitrat durch Reduktion mit Ferrosulfat-Seignettesalzlösung hergestellt, analog wie vorgängig unter 2a) beschrieben.

f) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5 % Ferrioxyd.

Dieses Dreikomponentensystem entspricht dem unter 2a) beschriebenen Oxydgemisch unter Weglassung der metallischen Silberkomponente. Die Darstellungsmethode der einzelnen Oxyde bleibt dieselbe.

g) Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt 60/40 + 5 % Titanoxyd.

Nach *Engelder* und *Miller* [92]) sollen Mischungen von Kupfer-

[92]) J. physical. Ch. 36, 1345 (1932).

oxyd und Titanoxyd bei Temperaturen von 150 °C sogar in Gegenwart von Wasserdampf nach 12stündiger Versuchsdauer keine Verminderung der Aktivität erleiden. Es lag daher nahe, zu prüfen, ob ein geeigneter Zusatz von Titanoxyd auch bei niedrigeren Temperaturen, wie z. B. bei Zimmertemperatur, die Wasserdampfempfindlichkeit auf ein Minimum zu reduzieren vermag.

Rutil wird fein pulverisiert, mit konzentrierter Salzsäure behandelt und einige Stunden stehen gelassen. Danach wird die überstehende Säure abgehebert, der Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und nach dem Trocknen möglichst fein ausgesiebt. Trotz dieser Massnahme, einerseits wegen des höheren spezifischen Gewichts und anderseits wegen der im Vergleich zu Mangandioxyd immer noch zu grossen Teilchen, setzt sich bei der Zugabe des Titanoxyds zum frischgefällten Mangandioxyd-Kupferoxyd-Gemisch dieses viel schneller ab als der letztere Niederschlag und muss deshalb sofort filtriert werden.

Es wurden von jedem Produkt ca. 200 g hergestellt, wobei sich nach dem Zerkleinern in bezug auf die Korngrösse nachfolgende Aufteilung ergab:

Korngrösse in mm	Anteil %
1,5—2,0	33
1,0—1,5	21
1,0	46

3. Systeme auf Trägern

Es lag nahe, auch die Frage zu prüfen, wie sich die Eigenschaften eines Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontaktes verändern, wenn derselbe auf einen Träger appliziert wird. Es wurden zu diesem Zweck einerseits Kontakte mit Kieselgur gemischt, anderseits auf Bimsstein aufgetragen.

a) System Mangandioxyd-Kupferoxyd auf Kieselgur.

Kieselgur wurde fein gemahlen und gesiebt und mit dem in Wasser aufgeschlämmten, gefällten Mangandioxyd-Kupferoxyd-

Kontakt innig vermischt. Es wurden 3 Kontakte mit den folgenden Mischungsverhältnissen dargestellt.

67 %	Kieselgur	+ 33 %	Mangandioxyd-Kupferoxyd	(60/40)
60 %	„	+ 40 %	„ „	(60/40)
34 %	„	+ 66 %	„ „	(60/40)

Als Vergleichskontakt diente ein Mangandioxyd-Kupferoxyd-Katalysator (60/40) ohne Beimischung eines Trägers.

b) System Mangandioxyd-Kupferoxyd auf Bimsstein.

Ein feinmaschiges Netz, gefüllt mit Bimssteinkörnern bestimmten Durchmessers (ca. 1½—2 mm) wurde während längerer Zeit in einer frisch hergestellten und gewaschenen Mangandioxydhydrat-Kupferoxyd-Aufschlämmung kräftig geschwenkt. Die mit dem Kontakt bedeckten Bimssteinkörner wurden danach bei einer Temperatur von 150 ° C getrocknet.

C. Prüfung und Vergleich der verschiedenen Katalysatoren

1. Katalytische Eigenschaften und Wasserdampfempfindlichkeit

Zur Prüfung gelangten alle im vorgängigen Kapitel beschriebenen und hergestellten Kontaktsubstanzen. Ausserdem wurden noch einige auf der Basis Mangandioxyd-Kupferoxyd 60/40 stehende Handelsprodukte zu Vergleichszwecken herangezogen und geprüft. Diese sind im Text als A x, A y etc. bezeichnet und werden nicht näher beschrieben. Alle Proben wurden durch Sieben auf die gleiche Korngrösse gebracht und jeweils vor der Prüfung 5 Stunden lang bei 150 ° C getrocknet.

a) Aktivitätszeit bei Verwendung von feuchtem Gas.

Die nach der 1. Methode ermittelten Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Der Vergleich der beiden Kontaktsubstanzen 1c und 2o, die sich chemisch voneinander nicht unterscheiden (MnO_2-CuO 60/40), zeigt, dass bei der Herstellung der Mangandioxydkomponente durch Reduktion von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuper-

oxyd nach *Draeger* ein katalytisch wirksameres und gegenüber Wasserdampf unempfindlicheres Produkt erhalten wird als nach der *Merill*'schen Darstellungsmethode. Das *Draeger*'sche Mangandioxydhydrat scheint feindisperser, feinporiger und deshalb auch oberflächenaktiver zu sein.

Tabelle 2.

Aktivitätszeiten verschiedener Manganoxydkontakte (Feuchtes Gas).

Nr.	Zusammensetzung des Kontaktes		Art der Herstellung	Aktivitätszeit in Minuten
1a	MnO_2/CuO	(80/20)	*Merill*	28
1b	MnO_2/CuO	(70/30)	„	25
1c	MnO_2/CuO	(60/40)	*Draeger*	27
2o	MnO_2/CuO	(60/40)	*Merill*	18
2a	$MnO_2/CuO/Fe_2O_3/Ag$	$\left(\frac{60}{40}/5/5\right)$	„	16
2b	$MnO_2/CuO/Ag$	$\left(\frac{60}{40}/5\right)$	„	18
2c	$MnO_2/CuO/Au$	$\left(\frac{60}{40}/5\right)$	„	17
2d	$MnO_2/CuO/Mastix$	$\left(\frac{60}{40}/5\right)$	„	11
2e	$MnO_2/Fe_2O_3/Ag$	$\left(\frac{60}{40}/5\right)$	„	7
2f	$MnO_2/CuO/Fe_2O_3$	$\left(\frac{60}{40}/5\right)$	*Draeger*	24
2g	$MnO_2/CuO/TiO_2$	$\left(\frac{60}{40}/5\right)$	„	20
A 39	MnO_2/CuO	(60/40)	Handelsprodukt	30
A 47	MnO_2/CuO	(60/40)	„	40
A 54	MnO_2/CuO	(60/40)	„	30
A 59	MnO_2 CuO	(60/40)	„	29

Bei den Katalysatoren mit hydrophoben Zusätzen zeigt sich, dass diese Beimengungen allgemein eine Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften verursachen. So halten sich z. B. die Aktivitätszeiten der Katalysatoren 2a, 2b und 2c ungefähr in gleicher Höhe wie der Vergleichssubstanz 2o, die nur aus den

beiden Komponenten Mangandioxyd und Kupferoxyd zusammengesetzt ist.

Kupferoxyd als Sauerstoffüberträger für die Reoxydation des Mangandioxydes lässt sich nicht durch Ferrioxyd ersetzen. Dies kommt deutlich zum Ausdruck in der geringen Aktivitätszeit der Kontaktsubstanz 2e. Ebenso führte der Versuch, dem Kontaktsystem einen organischen Körper mit spezifisch hydrophoben Eigenschaften beizumischen, zu keinem Erfolg. Es ist dies vielleicht dem Umstand zuzuschreiben, dass das Gemisch nur bei geringer Temperatur im Vakuum getrocknet werden kann und deshalb der Dehydratationsprozess der Oxyde zu wenig fortgeschritten ist. Wird nämlich bei höherer Temperatur getrocknet, verflüssigt sich das Harz und verstopft die Poren, um schliesslich bei noch höherer Temperatur zu verkohlen.

Versuch 2 g zeigt, dass Titanoxyd als weitere Komponente nicht in Frage kommt, wenn der Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur benützt wird.

b) Aktivitätszeit bei Verwendung von trockenem Gas.

Zu Beginn sei kurz darauf hingewiesen, dass die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte verschiedener Aktivitätszeitbestimmungen nicht absolut, sondern nur qualitativ mit den unter a) angeführten Zahlen verglichen werden können, da ja den beiden Methoden nicht dieselben Versuchsbedingungen zugrunde liegen (Kontaktmenge, Schichthöhe).

Tabelle 3.

Aktivitätszeiten verschiedener Manganoxydkontakte (Trockenes Gas).

Nr.	Zusammensetzung des Kontaktes	Art der Herstellung	Aktivitätszeit in Minuten
2g	$MnO_2/CuO/TiO_2$ $\left(\frac{60}{40}/5\right)$	*Draeger*	20
1a	MnO_2/CuO (80/20)	*Merill*	70
1b	MnO_2/CuO (70/30)	„	71
1c	MnO_2/CuO (60/40)	*Draeger*	53
A 47	MnO_2/CuO (60/40)	Handelsprodukt	73
A 54	MnO_2/CuO (60/40)	„	81

Ein Vergleich mit den in Tabelle 2 aufgeführten Zahlen ergibt, dass wohl bei den Katalysatoren 1a, 1b und 1c eine im Verhältnis bessere Aktivität gegenüber der vergiftenden Wirkung von Kohlendioxyd erreicht werden konnte, dass aber die Gesamtaktivität, d. h. einschliesslich der Einwirkung des Wasserdampfes, weit hinter dem Durchschnittswert anderer Katalysatoren zurückbleibt.

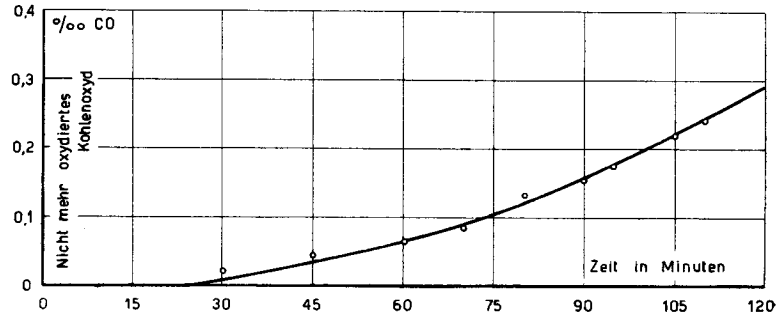


Fig. 6a. Kontakt A 47

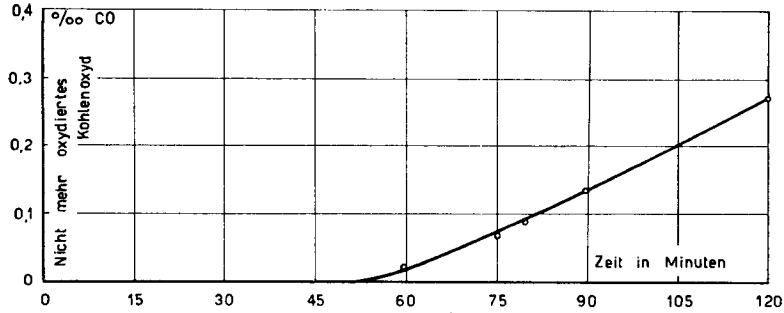


Fig. 6b. Kontakt A 54
Beispiel der Aktivitätszeitbestimmung von zwei Manganoxydkontakten mit trockenem Gas

Wie die in Fig. 6a und 6b dargestellten Kurven zeigen, hat der Katalysator mit der grösseren Gesamtaktivität gegenüber Kohlenoxyd eine kleinere Partialaktivität (Aktivität nach der Trockengasmethode) bezogen auf den Vergleichskontakt. Es lässt sich z. B. daraus feststellen, dass der Kontakt A 54 gegenüber Wasserdampf eine grössere Empfindlichkeit besitzt, die aber auch

gegenüber Kohlenoxyd höher liegt. Es steht demnach fest, dass ein gegen Kohlenoxyd hochempfindlicher Katalysator durch Wasserdampf schneller unwirksam gemacht wird als ein gegen Kohlenoxyd weniger aktiver Kontakt. Die wirkliche Kohlenoxydwirksamkeit geht deshalb, gemessen an der Leistung für eine gegebene Geschwindigkeit, parallel mit der Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf einher.

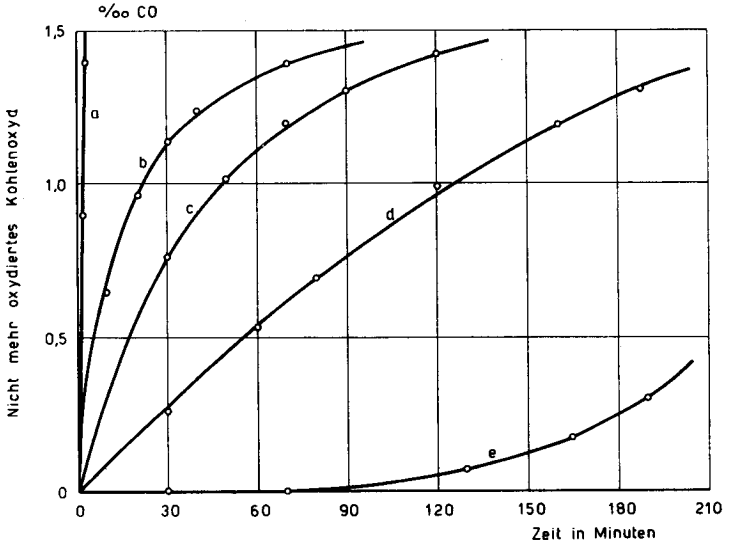


Fig. 7. Vergleich der Aktivitätszeiten von Manganoxydkontakten auf Trägern
a) 96,5% Bimsstein; b) 67,0% Kieselgur; c) 60,0% Kieselgur;
d) 34,0% Kieselgur; e) Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40)

Ungünstige Resultate ergaben die in Kapitel B, Abschnitt 3 beschriebenen Kontakte auf Trägermassen. Um überhaupt unterscheidbare Merkmale feststellen zu können, musste die Aktivitätszeitbestimmung mit trockenem Gas angewendet werden. Die Ergebnisse dieser Messungen veranschaulicht am besten Fig. 7. Es bedeuten darin die einzelnen Kurven:

a) 96,5% Bimsstein + 3,5% MnO_2-CuO (60/40)
b) 67 % Kieselgur + 33 % MnO_2-CuO (60/40)
c) 60 % Kieselgur + 40 % MnO_2-CuO (60/40)
d) 34 % Kieselgur + 66 % MnO_2-CuO (60/40)
e) Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40)

Es geht daraus hervor, dass die Anwendung eines Trägers die katalytischen Eigenschaften des Kontaktes verschlechtert und zwar in dem Masse, wie der Gehalt an Fremdstoff zunimmt. Dabei ist zu bemerken, dass diese Verschlechterung sich stärker auswirkt, als der tatsächlichen Verminderung an wirksamer Kontaktsubstanz entspricht.

c) Ermüdungsversuche und künstliche Vergiftung der Katalysatoren.

Manganoxydkatalysatoren werden durch Erhitzen im Vakuum bei 150 °C weitgehend regeneriert und können ohne weiteres wieder verwendet werden. Trotzdem zeigen sich aber nach mehrmaligem Gebrauch Ermüdungserscheinungen. Es wurden an einigen Kontakten solche Ermüdungsversuche durchgeführt, indem nach einer Messung das Produkt jeweils regeneriert wurde. Es ergab sich, dass unter den bekannten Versuchsbedingungen die Gesamtaktivitätszeit bei jedem neuen Versuch um ca. 1 Minute abnahm.

Die Ermüdung kann künstlich beschleunigt werden, indem man den Kontakt mit vergiftenden Mitteln behandelt, regeneriert und erneut untersucht. Tabelle 4 veranschaulicht ein Beispiel einer solchen Vergiftungsreihe. Die Substanz wurde nach erfolgter Aktivitätszeitbestimmung mit Äthylenoxyd behandelt. Die der jeweiligen Operationsstufe entsprechenden Aktivitätszeiten sind in der letzten Kolonne angegeben. Die nach jeder Operation festgestellte Aktivitätsverminderung findet sich in der mittleren Kolonne der Tabelle.

Tabelle 4.

Vergiftung des Manganoxydkontaktes A 39 mit Äthylenoxyd.

Anzahl Operationen	Aktivitätszeit in Minuten	
	Frischer bzw regenerierter Kontakt	Mit C_2H_4O behandelter Kontakt
0	30	—
1	28	23
2	$27^1/_2$	$22^1/_2$
3	27	20
4	26	19

2. Adsorptionsfähigkeit verschiedener Manganoxyd-Kontakte

Die Zusammensetzung und Herstellungsweise der Manganoxydkatalysatoren sowie ihre katalytische Wirksamkeit bei der Kohlenoxydoxydation geben wohl einige Anhaltspunkte über den Mechanismus der Katalyse; einen tieferen Einblick in die sehr komplizierten Verhältnisse vermögen sie jedoch nicht zu vermitteln. Ein etwas genaueres Bild wird sich ergeben, wenn es gelingt, die Erscheinungen der Adsorption an der Katalysatoroberfläche näher zu untersuchen. Insbesondere ist es von Interesse, wie und mit welchen physikalisch-chemischen Kräften die Edukte und Produkte des Oxydationsprozesses an der Katalysatoroberfläche festgehalten und an dieser umgesetzt werden. Es handelt sich dabei um Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd), deren Moleküle primär an der Katalysatoroberfläche reflektiert oder festgehalten werden. Erst sekundär kommt dann infolge der aktivierten Adsorption eine Reaktion unter den benachbarten Molekülen zustande.

Ein ziemlich umfassendes Bild über die Adsorptionsverhältnisse bietet die sog. Adsorptionsisotherme, d. h. jene Beziehung, die bei einem beliebigen Druck an der gesamten Oberfläche des Kontaktsystems den entsprechenden Maximalwert eines jeweils adsorbierten Stoffes angibt. Der Begriff zeigt auch, dass alle Messungen „isotherm", d. h. bei konstanter Temperatur, ausgeführt werden. Die Aufnahme der Adsorptionsisotherme selbst kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen, nämlich nach der gravimetrischen und nach der volumetrischen Methode. Die nach der gravimetrischen Methode ausgeführten Versuche lehnen sich in apparativer Hinsicht eng an das *Gustaver-Bachmann*'sche Verfahren [168]). Die Versuchsanordnung der volumetrischen Methode weicht aber von den üblich verwendeten apparativen Zusammenstellungen ab.

Es wurde zunächst geprüft, welche der beiden Methoden sich im vorliegenden Falle am besten eignet.

---

[168]) Koll. Beih. **15**, 241 (1922).

α) Gravimetrische Methode.

a) Prinzip. Der zur Untersuchung gelangende Kontakt wird in einem System, das zunächst vollständig evakuiert wird, bei wechselnden Drucken mit dem Adsorptiv beladen und die aufgenommene Menge durch Wägung bestimmt.

b) Apparatur. Zwecks isothermer Versuchsdurchführung ist die ganze Apparatur in einem gut isolierenden Thermostaten Th eingebaut worden. Sie besteht aus einem Adsorptionsgefäss A, zwei Gas- oder Dampfvorratsgefässen B_1 und B_2, einem Flüssigkeitsbehälter F, einer jeweilig das Adsorptiv enthaltenden Druckflasche Dfl nebst einem mit einem Trockenmittel beschickten Gastrockenturm T und einem Quecksilbermanometer M. Das System kann mit einer Gaede-Vakuumpumpe P evakuiert werden. Zur Konstanthaltung der Temperatur im Thermostaten ist eine elektrische Heizspirale eingebaut, die durch eine automatische Schaltschützeinrichtung, gesteuert durch ein Kontaktthermometer Tm, ein- und ausgeschaltet werden kann. Ausserdem sorgt ein Rührwerk R für genügende Luftumwälzung.

c) Versuchsdurchführung. Bei Versuchen mit gasförmigem Adsorptiv wird der Behälter B_2, der nur zur Aufnahme flüssiger Adsorptive dient, mittels Hahn H_2 vom System getrennt. Dann wird das Adsorptionsgefäss A leer gewogen, evakuiert und wieder gewogen. Die Differenz ergibt das Gewicht der darin befindlichen Luftmenge. Der Kontakt wird in Pulverform in das Kölbchen A gegeben und nach Wägung an die Apparatur angeschlossen. Darauf wird das ganze System evakuiert und das Adsorptiv bis zu einem bestimmten Druck durch den Trockenturm T und über Hahn H_1 in das System einströmen gelassen und zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes eine gewisse Zeitspanne gewartet. Durch Schliessen der Hähne H_6 und H_7 kann das Adsorptionskölbchen von der Apparatur entfernt und gewogen werden. Durch Subtraktion der bei einem bestimmten Druck jejeweils im Kölbchen befindlichen Gasmenge wird das Adsorptivgewicht bestimmt, und man erhält so einen Punkt der Adsorptionsisotherme. Diese Gasmenge wird wie folgt bestimmt. Nach der Gleichung:

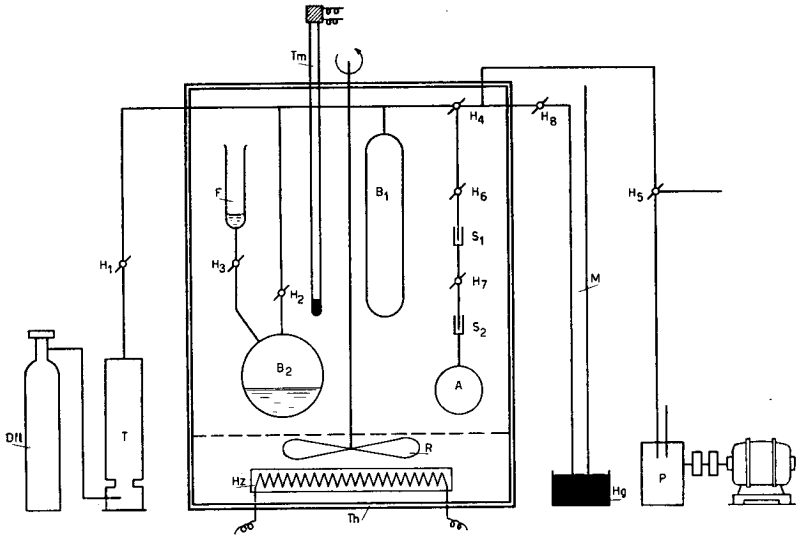


Fig. 8. Apparatur zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme nach der gravimetrischen Methode.

Dfl Druckflasche, T Gas-Trockenturm, H Hahn, B Gas- resp. Dampfvorratsgefässe, Tm Kontaktthermometer, S Glasschliff, A Adsorptionsgefäss, Hz Heizung, R Rührwerk, Th Luftthermostat, M Quecksilbermanometer, P Gaede-Vakuumpumpe

$$V = p_0 \cdot v_0 \frac{1 + t/273}{p}$$

wird das Gasvolumen bei der Versuchstemperatur von 20 °C und dem jeweiligen Aussendruck ermittelt. Bei einem Aussendruck von beispielsweise 725,5 mm Hg nimmt 1 Mol Gas das Volumen von 25250 ccm und die zu Beginn bestimmte Luftmenge von 0,016 g ein Volumen von 14,0 ccm ein. Daraus errechnet sich das Gewicht der Gasmenge Gg:

$$Gg = \frac{14{,}0 \cdot M}{25250} \text{ [g]}$$

wobei M das Molekulargewicht des Adsorptives ist. Die allgemeine Formel zur Bestimmung der nicht adsorbierten Gasmenge im Kölbchen lautet also:

$$G_g = G_L \cdot \frac{M_g}{M_L}$$

G_g = Gewicht der nicht adsorbierten Gasmenge im Kölbchen
G_L = Gewicht der Luftmenge im Kölbchen
M_g = Molekulargewicht des Adsorptivs
M_L = Molekulargewicht der Luft

Es muss darauf hingewiesen werden, dass der berechnete Gewichtsanteil des Gases im Kölbchen nur dem jeweiligen Maximalwert der Adsorptionsisotherme entspricht (siehe Fig. 9). Alle anderen Zwischenwerte sind zu interpolieren und können mittels der in Fig. 9 eingezeichneten Geraden bestimmt werden.

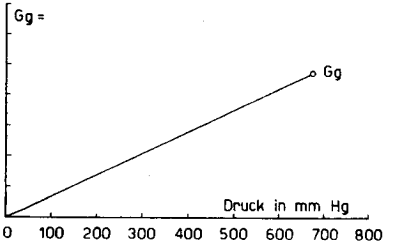


Fig. 9. Eichkurve des nicht adsorbierten Gasanteils bei verschiedenen Drucken

Zu bemerken ist, dass vor jeder Wägung Hahn H_6 vom Hahnfett zu befreien ist, da die Fettmenge nach Entfernung des Gefässes von der Apparatur jeweils grösseren Schwankungen unterliegt.

Beispiel: Bei der Einwaage von 1,8240 g Substanz wurde die adsorbierte Gasmenge (Kohlendioxyd) folgendermassen bestimmt:

Gefäss A + Substanz + Hahn H_6 inkl. Fett + CO_2	39,0416 g
Nach Evakuierung	38,9908 g
Gasmenge (adsorbiert + gasförmig)	0,0508 g
Nicht adsorbiertes Gas (14,0 ccm CO_2)	0,0244 g
Adsorbierte Gasmenge (CO_2)	0,0264 g

Bei der Anwendung von flüssigem resp. dampfförmigem Adsorptiv wird Hahn H_1 geschlossen und H_2 geöffnet. Das Vorratsgefäss F wird mit der zu verdampfenden Flüssigkeit gefüllt und das ganze System bis zum Hahn H_3 evakuiert. Danach wird ein Teil der Flüssigkeit, z. B. Wasser, in das Gefäss B_2 eingelassen, nachdem vorher Hahn H_2 wieder geschlossen worden ist. Jetzt kann durch Hahn H_2 stossweise z. B. eine beliebige Menge Wasserdampf in das System gegeben werden, bis der bei der Versuchstemperatur höchstmögliche Dampfdruck erreicht ist.

d) Versuche. Trotz sorgfältiger Versuchsdurchführung machten sich bei der Aufnahme von Isothermen grössere Mängel bemerkbar, die insbesondere in den kleinen Mengen des Adsorptivs ihre Ursache haben. Schon die bei Atmosphärendruck aufgenommenen Adsorptionswerte geben ein vollständig verzerrtes Bild, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung (Tabelle 5) der an zwei Kontakten ausgeführten Gas- resp. Dampfadsorption ersichtlich ist.

Tabelle 5.

Adsorption von Gasen und Dämpfen an Manganoxydkontakten

Kontakt	Adsorbierte Menge in % des Adsorbens			
	CO_2	CO	O_2	H_2O-Dampf
Mangandioxydhydrat (rein)	1,14	0,46	0,01	1,32
A_x (Basis MnO_2-CuO 60:40)	1,45	0,67	0,05	1,40

β) Volumetrische Methode.

a) Prinzip. Das zu untersuchende Produkt befindet sich ebenfalls in einem System, das zunächst evakuiert und dann mit dem Adsorptiv beschickt wird. Die aufgenommene Menge des letzteren wird dagegen volumetrisch bestimmt, wobei jedoch das Apparatevolumen bei den jeweiligen Drucken berücksichtigt werden muss.

b) Apparatur. Die Versuchsanordnung besteht im wesentlichen aus einer Gasbürette B und einem Adsorptionsgefäss A,

das den Katalysator aufnimmt. Das Adsorptionsgefäss befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Thermostaten, der mit Gas beheizt wird und durch eine automatische Reguliereinrichtung V auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Das ganze System wird mit einer Gaede-Vakuumpumpe evakuiert und der Druck

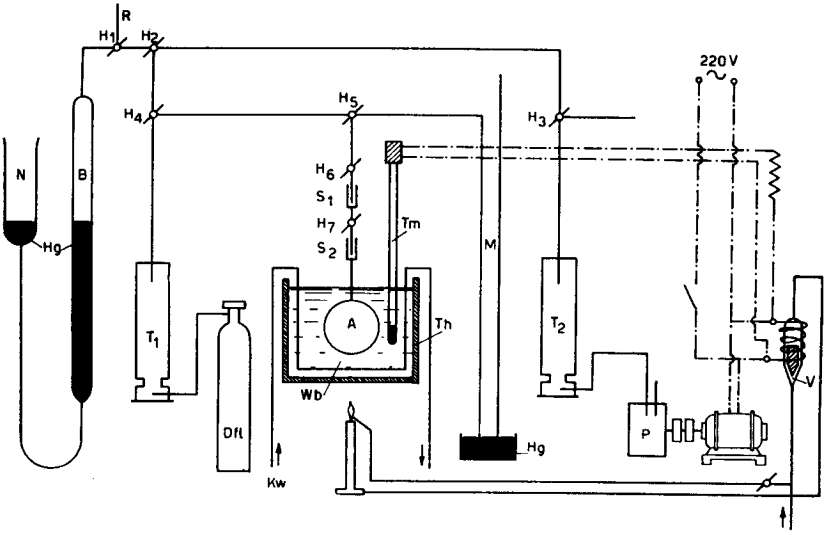


Fig. 10. Apparatur zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme nach der volumetrischen Methode

B Gasvorratsbürette, N Quecksilberniveaugefäss, H Hahn, T Trockenturm, Dfl Druckflasche, S Glasschliff, Tm Kontaktthermometer, A Adsorptionsgefäss, Th Wasserthermostat, Kw Kühlwasser, G Leuchtgas, P Gaede-Vakuumpumpe, V Steuerventil für Leuchtgas

mit dem Quecksilber-Manometer M gemessen. Das gasförmige Adsorptiv befindet sich in der Druckflasche Dfl und kann über Hahn H_4 in das System eingeleitet werden, nachdem es in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Trockenturm T_1 getrocknet wurde. Der mit festen Adsorptionsmitteln gefüllte Trockenturm verhindert das Übertreten unerwünschter Gase in die Vakuumpumpe und erhält so das Pumpenöl länger in brauchbarem Zustand.

Die einfache Konstruktion des Manometers, die das Apparatevolumen bei verschiedenen Drucken variabel erscheinen lässt, bedingt eine genaue Eichung der Versuchsanordnung, d. h. es muss die effektive Druck-Volumenkurve des ganzen Apparatesystems ermittelt werden. Da aber der Raum des Adsorptionsgefässes A einen Teil des ganzen Systems bildet, dieser aber bei der Eichung um das Volumen, das durch den Katalysator eingenommen wird,

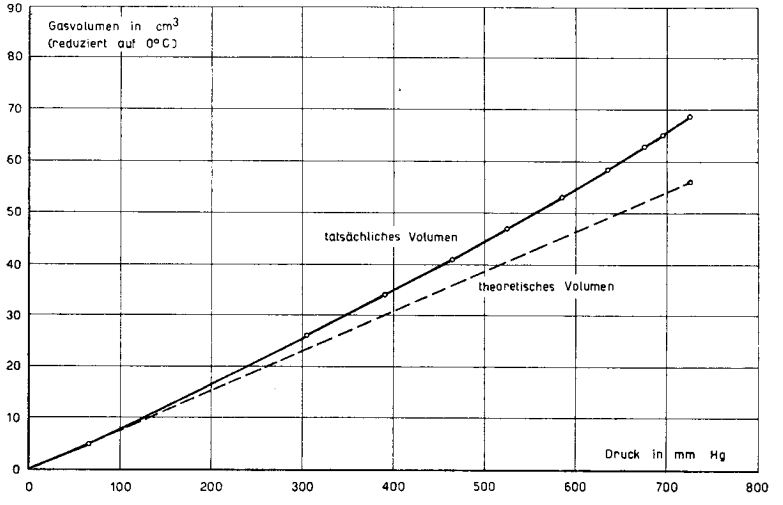


Fig. 11. Eichkurve zur Bestimmung des „Apparaturvolumens" bei verschiedenen Drucken

vergrössert würde, muss dies durch Einfüllen einer volumäquivalenten Menge Glaspulver von der gleichen, jeweils bei den verwendeten Kontakten eingeführten Korngrösse korrigiert werden. Die Gasbürette B wird mit Luft gefüllt und der übrige Teil der Apparatur evakuiert. Durch Öffnen des Hahnes H_1 kann nun eine beliebige Menge dieser Luft in das ganze System einströmen, was einem bestimmten Druck entspricht. Die jeweilige Volumendifferenz wird an der Bürette durch Einstellen der Niveaugleichheit mittels des Niveaugefässes N abgelesen. Als Sperrflüssigkeit wurde Quecksilber verwendet. In Fig. 11 ist die so ermittelte Kurve wiedergegeben. Die punktierte Linie stellt diejenige Kurve

dar, die bei konstantem, innerem Apparatevolumen resultieren würde, nämlich eine Gerade.

c) Versuchsdurchführung. 1 g Kontakt in Pulverform wird in das Sorptionsgefäss A gegeben. Das Adsorptiv lässt man durch den Trockenturm T_1 in die Gasbürette B einströmen und spült diese einige Male mit dem betreffenden Gase durch. Eingefüllt wird bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit bis auf die Nullmarke in der Bürette. Hahn H_1 befindet sich jetzt in Geradstellung, während Hahn H_2 die Gasbürette abschliesst und demzufolge der übrige Teil der Apparatur evakuiert werden kann. Die Hähne H_5, H_6 und H_7 bleiben während der ganzen Versuchsdauer geöffnet. Nach erfolgter Evakuation des Sorptionsgefässes A und des übrigens Systems wird Hahn H_3 so betätigt, dass das ganze System gegen aussen abgeschlossen ist und gleichzeitig die Vakuumpumpe vor dem Abstellen auf Aussendruck gebracht werden kann.

Durch vorsichtiges Öffnen von Hahn H_2 wird nun portionenweise beispielsweise von 50 zu 50 mm Hg-Druck das Adsorptiv in das System einströmen gelassen. Die Adsorption verläuft zunächst rasch, um dann allmählich abzunehmen. Begreiflicherweise kann man nicht bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung warten, die unter Umständen Tage dauern kann, sondern begnügt sich mit einer Zeitspanne, die bereits ein Bild der Gesamtadsorption zu geben vermag. Selbstverständlich soll nach erfolgter Adsorption mit der Desorption nicht zugewartet werden, weil sonst der ganze Desorptionskurventeil nach oben verschoben und so ein falsches Bild geben würde. Bei allen Versuchen wurde zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes eines Punktes mindestens eine halbe Stunde zugewartet.

Die Aufnahme einer vollständigen Isotherme, d. h. einschliesslich Desorptionsteil, ergibt ein ziemlich umfangreiches Versuchsprotokoll, wie aus den beiden Tabellen 6a und 6b hervorgeht.

Kolonne 1 gibt die Anzahl der für eine Isotherme ausgeführten Messungen an. Der Gasvorrat bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit in der Bürette B ist in der zweiten Kolonne aufgeführt. Der jeweilige Druck im Adsorptionsgefäss A und im ganzen

Tabelle 6a.
Adsorptions- und Desorptionsisotherme von Kohlendioxyd an 1 g Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt (60/40) bei 0 °C (Adsorptionsteil).

Operation	Gasvorrat in ccm	Manometer mm Hg	Barometer mm Hg	Druck im System in mm Hg	Verbrauchte Gasmenge in ccm	Apparaturvolumen in ccm	Adsorbierte Gasmenge in ccm
0	115,0	688	689	1	0	0	0
1	96,3	562	699	137	18,7	12,7	6,0
2	82,5	452	702	250	32,5	23,5	9,0
3	75,2	395	704	309	39,8	31,0	8,8
4	68,3	340	705	365	46,7	35,2	11,5
5	56,7	253	708	455	58,3	44,7	13,6
6	47,3	183	710	527	67,7	52,9	14,8
7	37,9	113	712	599	77,1	60,9	16,2
8	28,4	46	714	668	86,6	69,4	17,2
9	21,8	0	715	715	93,2	75,4	17,8

Apparatesystem (Kolonne 5) ergibt sich aus der Differenz der Barometer- (Kolonne 4) und Manometerablesung (Kolonne 3), wobei zu bemerken ist, dass die Werte an einer fixen Skala abgelesen werden und deshalb der Barometerstand nicht dem tatsächlich herrschenden Luftdruck entspricht, da der Quecksilberspiegel des Vorratsgefässes bei den Messungen sich stark verändert. Die verbrauchte Gasmenge, d. h. die total von der Bürette B in das System überführte Gasmenge (Kolonne 6) ergibt sich aus der Differenz zwischen dem total in die Vorratsbürette eingefüllten Gasvolumen (115,0) ccm) und dem jeweils noch vorhandenen Gasvorrat bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit. Die vom Kontakt nach jeder Operation adsorbierte Gasmenge (Kolonne 8) errechnet sich aus der Differenz der total verbrauchten Gasmenge und dem vorgängig empirisch bestimmten Volumen des Gasanteiles, welcher sich unter wechselndem Druck in der Apparatur befindet, jedoch nicht an der Adsorption beteiligt ist und kurz mit „Apparaturvolumen" bezeichnet werden soll (siehe unter 2. β) b), Apparatur und Fig. 11).

Bei der Desorption muss mit Hilfe des Niveaugefässes N evakuiert werden. Zur Erreichung eines genügend tiefen Unter-

Tabelle 6b.
Adsorptions- und Desorptionsisotherme von Kohlendioxyd an 1 g Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt (60/40) bei 0 °C (Desorptionsanteil).

Operation	Stand der Sperrflüssigkeit in der Bürette bei Niveaugleichheit						Druck im System in mm Hg	Noch im System verbliebene Gasmenge in ccm	Noch adsorbierte Gasmenge in ccm
	Gasentzug aus dem System in die Bürette in ccm			Gasentzug aus der Bürette ins Freie in ccm					
	Vor	Nach	Differenz	Vor	Nach	Differenz			
0	21,8	—	—	—	—	—	715	93,2	17,8
1	21,5	36,5	14,7	—	—	—	607	78,5	16,6
2	36,5	48,8	12,3	—	—	—	511	66,2	15,1
3	48,8	60,3	11,6	60,4	5,0	55,4	419	54,6	13,6
4	5,0	15,0	10,0	—	—	—	337	44,6	12,1
5	15,0	27,4	12,4	27,4	3,0	24,4	233	32,2	10,2
6	3,0	13,2	10,2	13,2	3,0	10,2	147	22,0	8,2
7	3,0	8,7	5,7	8,7	3,0	5,7	100	16,3	7,3
8	3,0	7,1	4,1	7,1	3,0	4,1	65	12,2	6,6
9	3,0	5,0	2,0	5,0	3,0	2,0	49	10,2	5,9
10	3,0	4,0	1,0	4,0	3,0	1,0	44	9,2	5,4
11	3,0	3,6	0,6				38	8,6	5,2

druckes wird überschüssiges Gas durch das Austrittsrohr R entfernt. Der einfachen Bauart der Apparatur zufolge kann nicht tiefer als nur bis ca. 40—50 mm Hg-Druck evakuiert werden. Für die Aufnahme der Desorptionskurven genügt dies aber und es fehlen nur die Desorptionswerte im niedrigsten Druckgebiet.

Die genaue Versuchsdurchführung der Desorption geht folgendermassen vor sich: Durch Senken des Niveaugefässes N wird bei geschlossenem Hahn H_2 in der Bürette B ein Unterdruck erzeugt. Durch Öffnen dieses Hahnes kann man nun dem gesamten System gewisse Mengen Gas entziehen. Die Druckverminderung verteilt sich auf das ganze Apparatevolumen einschliesslich das Adsorptionsgefäss A; die Folge davon ist eine partielle Desorption des Katalysators. Wie bei der Adsorption können so die Werte einzelner Punkte auch bei der Desorption erfasst werden. Da aber die Raumkapazität der Bürette B für die Erzielung eines genügend grossen Unterdruckes nicht ausreicht, kann man belie-

bige Mengen desorbierten Gases, das sich jetzt in der Bürette befindet, aus dieser entfernen, indem man eine gemessene Menge überschüssiges Gas durch das Austrittsrohr R ins Freie austreten lässt. Dieser Vorgang kann einige Male wiederholt werden, bis ein gewisser Minimaldruck erreicht ist, der dann aus apparativen Gründen nicht mehr unterschritten werden kann.

Zur Tabelle 6b ist zu bemerken, dass nur der jeweilige, von Punkt zu Punkt schreitende Desorptionsvorgang als eine Operation aufgefasst wird. Zur Vereinfachung der Tabelle ist bei der Druckmessung nur der resultierende Systemdruck angegeben; ebenso ist das Apparatevolumen nicht aufgeführt worden.

Zur graphischen Darstellung der beiden Tabellen 6a und 6b, d. h. der vollständigen Adsorptionsisotherme einschliesslich Desorptionsteil, sei folgendes festgehalten:

Wenn man auf der Abszisse den Systemdruck einzeichnet und auf der Ordinate die jeweils im System verbrauchte resp. noch verbliebene Gasmenge in ccm aufträgt, erhält man Kurven, die sich aus den adsorbierten Gasmengen und den entsprechenden Apparaturvolumina zusammensetzen. Dies geht aus der graphischen Darstellung von Fig. 12 hervor. Die Differenz aus den vom System verbrauchten Gasmengen und von den jeweiligen Apparaturvolumina ergibt dann die eigentlichen Ad- und Desorptionswerte der Isotherme (siehe Fig. 15).

d) Versuche.

Einleitung.

Gemäss der im zweiten Kapitel (Herstellung von Metalloxyd-Gemischen) unter Ziff. 2 angegebenen Problemstellung wurden hauptsächlich von Katalysatoren mit hydrophoben Zusätzen Adsorptionsisothermen aufgenommen. Auf Grund dieser Messungen können oberflächenbedingte Unregelmässigkeiten festgestellt werden; desgleichen erhält man auch wichtige Anhaltspunkte über die Ursache und Empfindlichkeit der Kontakte gegenüber den Komponenten der Reaktion $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$.

Als Vergleichssubstanz diente ein Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt (60/40), hergestellt nach *Merill*[97]), der keine Zusatz-

[97]) Loc. cit.

komponente enthält. (In den Tabellen figuriert dieser Katalysator unter der Bezeichnung 2o.)

Alle Isothermen beziehen sich auf eine Temperatur von 20 ⁰ C, um dieselben miteinander vergleichen zu können.

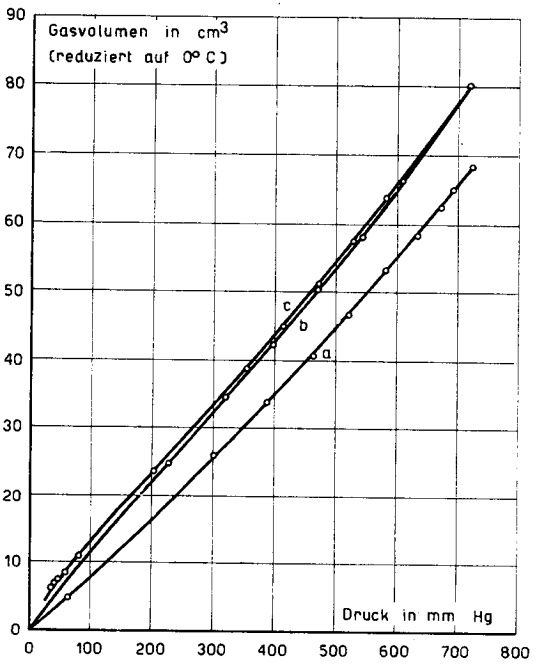


Fig. 12. Graphische Auswertung der Messergebnisse zur Bestimmung des Adsorptionsisotherme

a) Apparaturvolumen; b) Adsorptionskurve; c) Desorptionskurve

Mit dem Vergleichskontakt wurden ausserdem Kohlendioxyd-Isothermen bei 0 ⁰, 10 ⁰ und 50 ⁰ C, sowie die Sauerstoffadsorption vor und nach erfolgter Kohlenoxydbehandlung bestimmt (Fig. 39).

Die am Vergleichskontakt ausgeführten Messungen bilden die Grundlage für die Beurteilung der Kontakte mit Zusätzen.

Von einer tabellarischen Wiedergabe der Messergebnisse wurde abgesehen und die Versuchsergebnisse zur besseren Veran-

schaulichung graphisch dargestellt. Die jeder einzelnen Isotherme zugehörigen Daten sind im Text der entsprechenden Kurvenbilder vermerkt.

Vergleichskontakt MnO_2/CuO (60/40).

Die 20° C-Kohlendioxyd-Isotherme weicht zwischen 500 und 600 mm Hg-Druck von ihrem gleichmässigen, sinusförmigen Verlauf ab, indem bei erhöhtem Druck plötzlich mehr Gas aufgenommen wird, als die Theorie es erwarten lässt. Diese Erscheinung ist bei der Adsorption von Wasserdampf nichts Aussergewöhnliches und beruht auf dem Kapillaritätseffekt. Dieser Effekt ist zwar bei Kohlendioxyd knapp unterhalb der kritischen Temperatur (31,1° C) kaum zu erwarten. In mengenmässiger Hinsicht spielt bei 20° C die Kondensation in der Kapillare noch keine grosse Rolle, wie aus Fig. 15 ersichtlich ist. Beim Wegfallen des Kondensationseffektes würde der Höchstwert nur wenig unterhalb des tatsächlichen Adsorptionspunktes zu liegen kommen (punktierter Kurvenverlauf in Fig. 15 und 14), d. h. die Differenz ist verhältnismässig sehr klein. Anders verhält es sich aber, wenn das Temperaturintervall zwischen Versuchstemperatur und kritischer Temperatur vergrössert wird, d. h., wenn die Isothermen bei 10°, 0° C oder noch tiefer aufgenommen werden. Fig. 13 und 14 veranschaulichen diese bei 10° und 0° C aufgenommenen Kohlendioxyd-Isothermen. Deutlich ist die Abweichung vom sinusförmigen Kurventeil bei niedrigerem Druck, bei der 0° C-Isotherme schon zwischen 200—300 mm Hg, zu erkennen. Zudem wird die Differenz zwischen mutmasslicher und effektiver Adsorption immer grösser, d. h. der Kapillaritätseffekt überwiegt bei niedrigen Temperaturen gegenüber der eigentlichen Adsorption. Zu beachten ist ausserdem noch, dass die Hysteresis bei tieferer Temperatur bedeutend geringer wird. Der tatsächliche Verlauf der Kurve nähert sich weitgehend dem theoretischen, bei dem Adsorptions- und Desorptionsteil identisch sind. Sehr schön ist in Fig. 14 der Desorptionsverlauf bei der Verdampfung der Flüssigkeit in der Kapillare zu verfolgen, wobei der Kurvenabstieg praktisch auf dem theoretisch möglichen Teil erfolgt, bis alle Flüssigkeit verdampft ist und die weitere Gasabgabe durch reine Desorption statt-

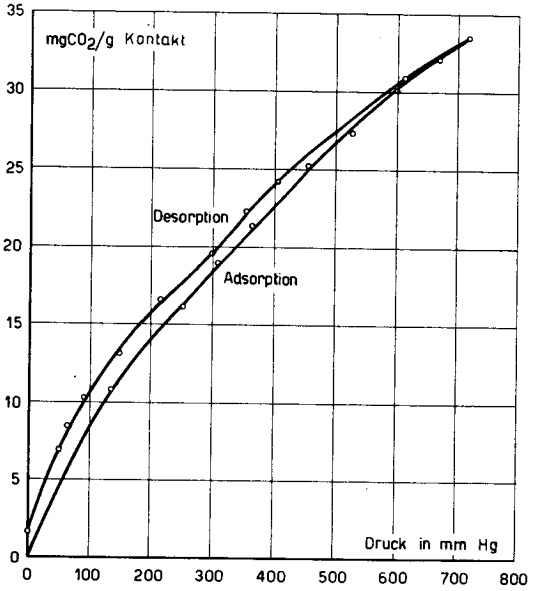


Fig. 13. Adsorptionstherme von Kohlendioxyd am Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40) bei 0° C

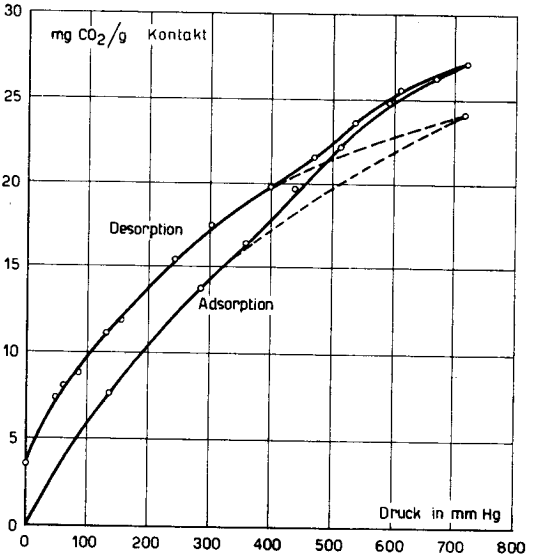


Fig. 14. Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd am Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40) bei 10° C

findet. Von diesem Moment an tritt wiederum eine Erhöhung des Hysteresiseffektes in Erscheinung.

Versuche bei Temperaturen über der kritischen Temperatur, z. B. bei 50 ^{0} C, müssen regelmässig verlaufende, keine kondensationsbedingten Knicke enthaltende Isothermen ergeben. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie aus Fig. 16 ersichtlich ist. Weder der Adsorptions- noch der Desorptionsteil der bei 50 ^{0} C bestimmten Kohlendioxyd-Isotherme zeigen irgendwelche Unregelmässigkeit im Kurvenverlauf.

Wie schon erwähnt, bedeutet die beim herrschenden Luftdruck bestimmte Adsorbatmenge nicht den Maximalwert. Je länger man dem Adsorptionsgleichgewicht Zeit lässt, sich einzustellen, desto mehr Gas wird aufgenommen. Mengenmässig ist die Zunahme nur noch gering. Gleichzeitig ändert sich aber die Kontaktoberfläche in ihren Eigenschaften. Dies zeigt sich deutlich im Desorptionsteil einer Kohlendioxyd-Isotherme, bei der die Adsorption auf 47 Stunden ausgedehnt wurde (Fig. 17). Es geht daraus hervor, dass es ungleich schwieriger ist, eine mit Sorbat vollbesetzte Kontaktoberfläche durch Desorption von den haftenden Molekülen zu befreien als eine weniger dicht besetzte. Dies ist mit eine Ursache für die Alterung der Manganoxyd-Katalysatoren, die deren Wirksamkeit schliesslich bis auf Null herabsinken lässt. Es ist dies ein Umstand, dem im allgemeinen zu wenig Beachtung geschenkt wird.

Einblick in den zeitlichen Verlauf der Absättigung der Kontaktoberfläche gibt die in Fig. 18 wiedergegebene graphische Darstellung, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Zeit zeigt. Für die Bestimmung dieser Kurve wird folgendermassen vorgegangen: Das mit 1 g Kontakt beschickte Adsorptionsgefäss wird evakuiert und dann so rasch als möglich das Adsorbat im Überschuss einströmen gelassen bis zum Ausgleich mit dem Atmosphärendruck. Das sofort abgelesene Gasvolumen, das der Vorratsbürette entnommen wurde, ergibt den Anfangspunkt der Kurve. Dieser liegt natürlich nicht auf der Ordinatenachse selbst, sondern ist um das kleine Zeitintervall Δt nach rechts verschoben. Zu Beginn der Messung werden die Ablesungen in kurzen Abständen gemacht, da am Anfang der grösste Anteil des

Gases adsorbiert wird. Die anfänglich rasche Aufnahme des Adsorptivs verflacht sich dann mit der Zeit und die Kurve strebt asymptotisch einem Grenzwert zu, der nach etwa 1—2 Tagen erreicht wird. Zu beachten ist, dass während des ganzen Versuches der Aussendruck nicht zu starken Schwankungen unterliegt.

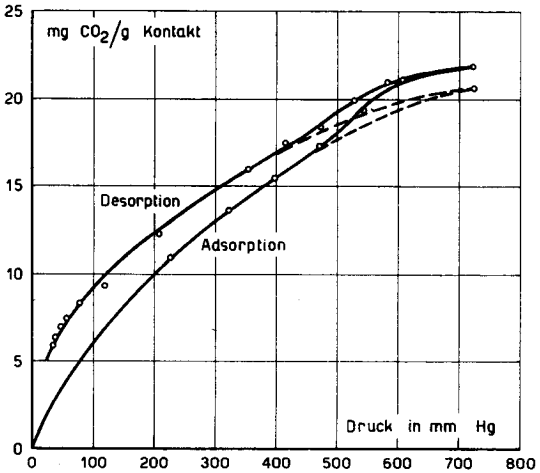


Fig. 15. Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd am Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40) bei 20° C

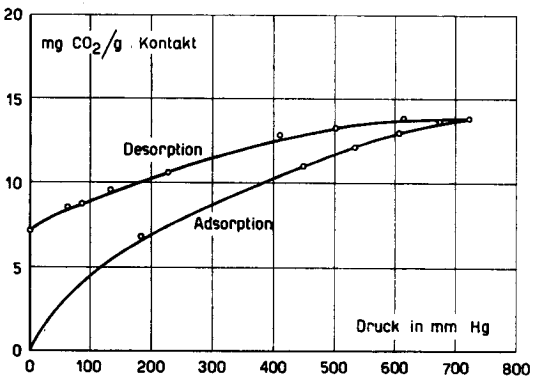


Fig. 16. Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd am Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40) bei 50° C

Da der obere Teil der Kurve praktisch linear verläuft, kann man die zu bestimmten Zeitpunkten ermittelten Werte auf den Höchstwert extrapolieren. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dieses Vorgehen einzig bei Gasen zulässig ist, die nur adsorptiv an die Kontaktoberfläche gebunden werden und bei denen keine Kondensation in den Kapillaren stattfindet. In Fig. 19 ist ein solches Beispiel wiedergegeben, wobei die am Kontakt bei 20 ⁰ C aufgenommene Kohlenoxyd-Isotherme mit Hilfe der graphischen Darstellung von Fig. 18 auf den Endwert extrapoliert wurde. Die Extrapolation bleibt aber nur auf den Adsorptions-

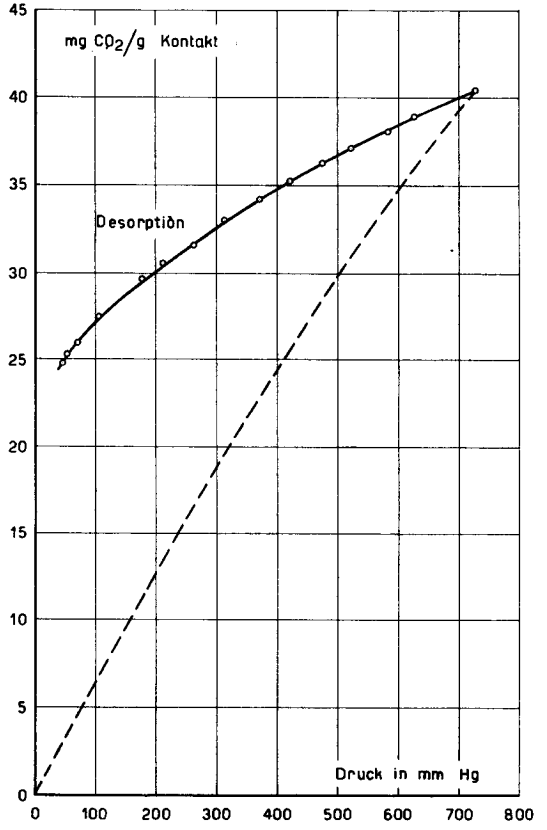


Fig. 17. Desorption von Kohlendioxyd am Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40) nach 47stündiger Adsorption

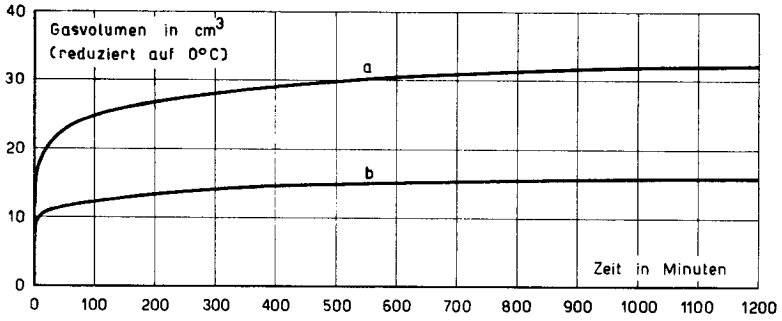


Fig. 18. Zeitlicher Verlauf der Adsorption
a) Kohlenoxyd an Produkt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Mastix;
b) Kohlendioxyd am Vergleichskontakt MnO_2/CuO (60/40)

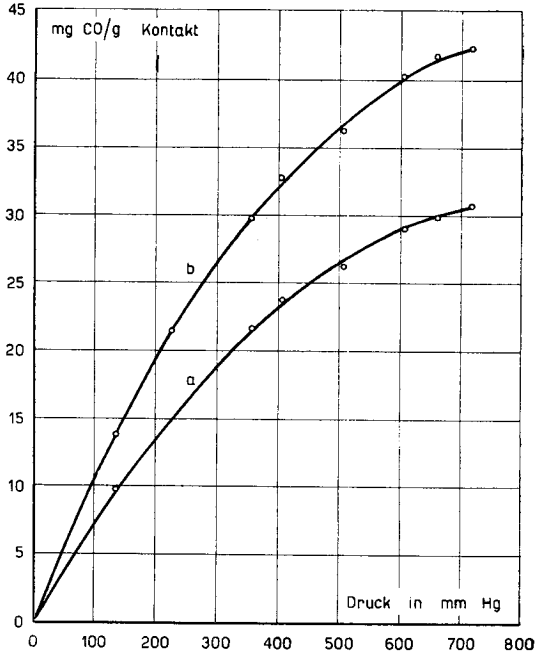


Fig. 19. Graphische Umrechnung zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichts
a) bei 20° C bestimmte Isotherme von Kohlenoxyd am Vergleichskontakt MnO_2-CuO (60/40)
b) auf den Gleichgewichtszustand extrapolierte Isotherme

teil beschränkt und kann nicht auch auf die Desorption übertragen werden. Die Gründe hierfür sind bereits angeführt worden.

Vergleicht man das Adsorptionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, so ergibt sich, dass in bezug auf das Volumen vom ersteren doppelt so viel aufgenommen wird, z. B. bei gleichen Adsorptionszeiten (ca. 1½ Stunde) 27 ccm Kohlenoxyd pro g Kontakt gegenüber nur 13 ccm Kohlendioxyd. Bezieht man

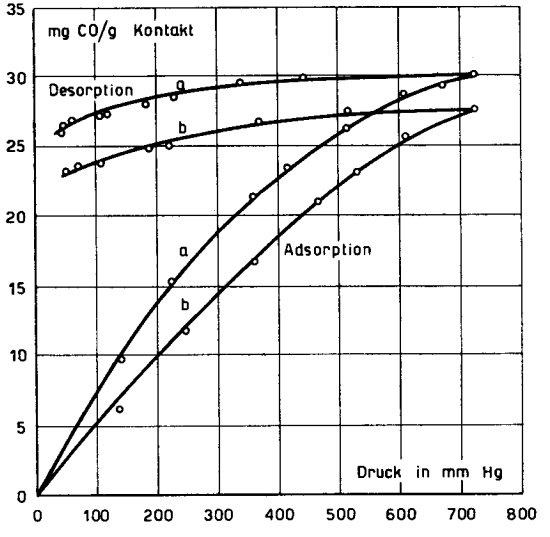


Fig. 20. Adsorptionsisothermen von Kohlenoxyd am Vergleichskontakt MnO_2/CuO (60/40) bei 20 ° C

a) mit frischem Kontakt; b) nach Behandlung mit Kohlendioxyd

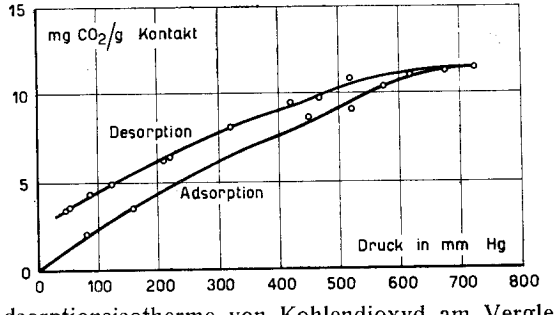


Fig. 21. Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd am Vergleichskontakt MnO_2/CuO (60/40) bei 20 ° C nach Behandlung mit Kohlenoxyd

die Werte aber auf das Gewicht, so ergibt sich nur die 1,3-fache Menge.

Fig. 20 zeigt zwei Kohlenoxyd-Isothermen des Vergleichskontaktes. Bei der zweiten Isotherme handelt es sich um eine solche, bei der am gleichen Kontakt vorgängig Kohlendioxyd adsorbiert wurde. Auffallend ist die ausserordentlich stark ausgeprägte Hysteresiserscheinung. Der Nullpunkt wird allerdings bei der Regeneration des Kontaktes nicht mehr erreicht, da die Oberfläche einen Teil der adsorbierten Kohlenoxydmoleküle und des gebildeten Kohlendioxyds zurückhält. Fig. 21 zeigt eine Kohlendioxyd-Isotherme nach vorgängiger Kohlenoxydadsorption. Das bei der letzteren entstehende Kohlendioxyd wird zum Teil zurückgehalten, so dass nur ca. 50 % der von frischer Masse adsorbierten Menge noch aufgenommen wird.

Die an den übrigen Kontakten bestimmten Isothermen beschränken sich im allgemeinen auf die Kohlenoxyd- und Kohlendioxydadsorption, insbesondere mit frischen Massen.

Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt (60/40 + 5 % Eisen^{III}-oxyd + 5 % Silber (Fig. 22 bis 24).

Es wurde die Kohlendioxyd- und Kohlenoxyd-Isotherme bei 20° C bestimmt. Beim Vergleich der ersteren mit denjenigen des

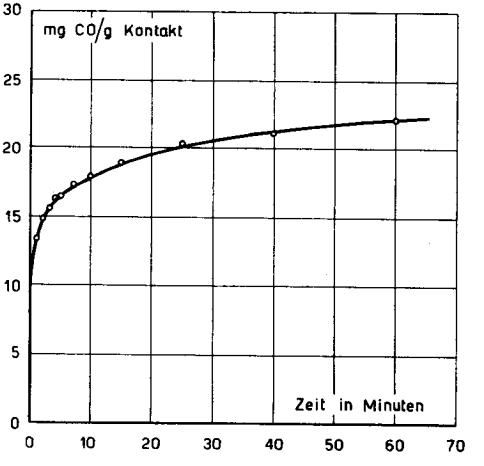


Fig. 22. Zeitlicher Verlauf der Kohlenoxydadsorption am Kontakt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Fe_2O_3 + 5% Ag

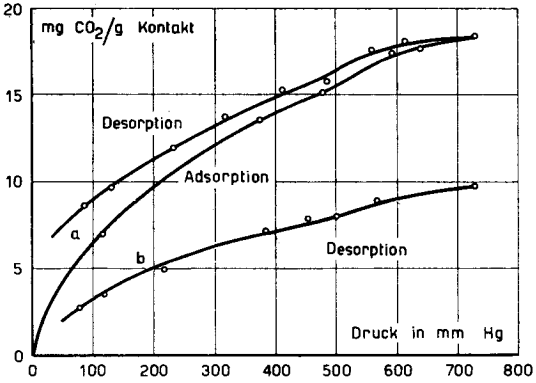


Fig. 23. Adsorptionsisothermen von Kohlendioxyd am Kontakt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Fe_2O_3 + 5% Ag
a) an frischem Kontakt; b) Desorption nach Behandlung mit Kohlenoxyd

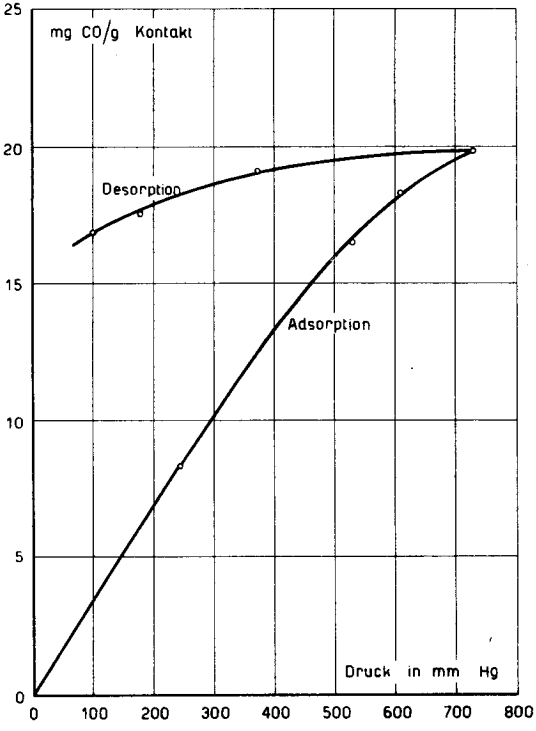


Fig. 24. Adsorption von Kohlenoxyd an Kontakt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Fe_2O_3 + 5% Ag nach Behandlung mit Kohlendioxyd

Vergleichskontaktes zeigt sich, dass die Zusätze die Adsorptionsfähigkeit herabsetzen, was sich auch in der geringeren Aktivität gegenüber Kohlenoxyd ausdrückt (siehe Tab. 3, Produkt 2a). Günstig ist einzig der geringe Hysteresiseffekt im Desorptionsteil der Kohlendioxyd-Isotherme, was jedoch das Gesamtergebnis nicht zu verbessern vermag. In Fig. 22 ist die Abhängigkeit der adsorbierten Kohlendioxydmenge von der Adsorptionsdauer dargestellt. Die nach erfolgter Kohlendioxydbehandlung an frischem Kontakt bestimmte Kohlenoxyd-Adsorptionsisotherme veranschaulicht Fig. 24.

Mangandioxyd - Kupferoxyd - Kontakt (60/40) + 5 % Silber (Fig. 25 und 26).

Die Aktivität gegenüber Kohlenoxyd (s. Tab. 3, Produkt 2b) ist gleich gross wie beim Vergleichskontakt. Der Katalysator vermag, wenn auch in geringem Masse, mehr Kohlenoxyd oder

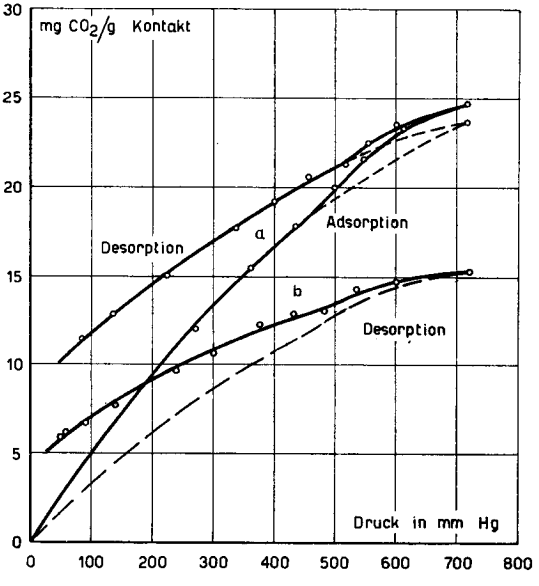


Fig. 25. Adsorptionsisothermen von Kohlendioxyd am Kontakt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Ag bei 20° C
a) mit frischem Produkt; b) nach Behandlung mit Kohlenoxyd

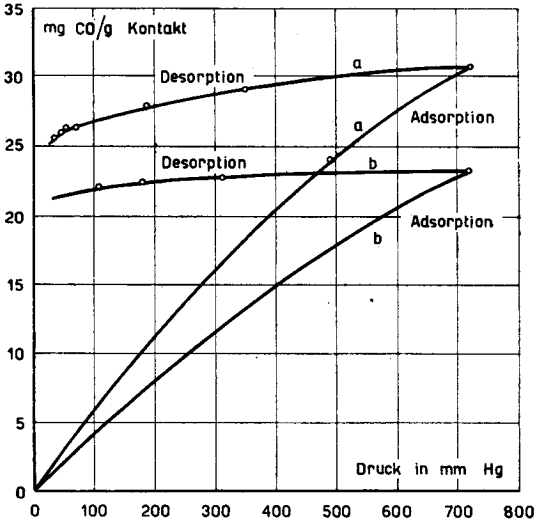


Fig. 26. Adsorptionsisothermen von Kohlenoxyd am Kontakt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Ag bei 20° C
a) mit frischem Produkt; b) nach Behandlung mit Kohlendioxyd

Kohlendioxyd zu adsorbieren, gibt jedoch das Adsorbat nicht mehr so leicht ab, wie dies z. B. beim Kontakt mit Eisenoxyd-Zusatz der Fall ist. Aus diesem Grund vermag die Kontaktoberfläche bei einer zweiten Kohlenoxydadsorption, wobei eine Behandlung mit Kohlendioxyd eingeschaltet wurde, Kohlenoxyd nur noch in geringerer Menge zu adsorbieren (vgl. Fig. 20 mit Fig. 26). Betrachtet man Fig. 26, so fällt sofort auf, wie die Desorptionsteile der beiden Isothermen im Verlauf voneinander divergieren, d. h. bei der zweiten Kohlenoxydadsorption wird das Adsorptiv ungleich fester zurückgehalten, als dies nach der ersten Gasaufnahme der Fall ist.

Mangandioxyd - Kupferoxyd - Kontakt (60/40) + 5% Gold (Fig. 27 und 28).

Dieser Katalysator unterscheidet sich darin von den übrigen Kontakten, dass er bei den gegebenen Verhältnissen keine Kapillarkondensation zeigt. Bei der Desorption wird das Adsorbat stark zurückgehalten. Die Adsorptionswerte liegen etwa auf derselben

Höhe wie beim Vergleichskontakt. Fig. 28 veranschaulicht die Kohlendioxyd-Adsorptionsisotherme am frischen Kontakt. In Fig. 27 ist ausser der normalen Kohlenoxyd-Isotherme noch eine Kohlenoxyd-Isotherme aufgetragen, deren Desorptionsteil nach 14stündiger Adsorption bestimmt wurde.

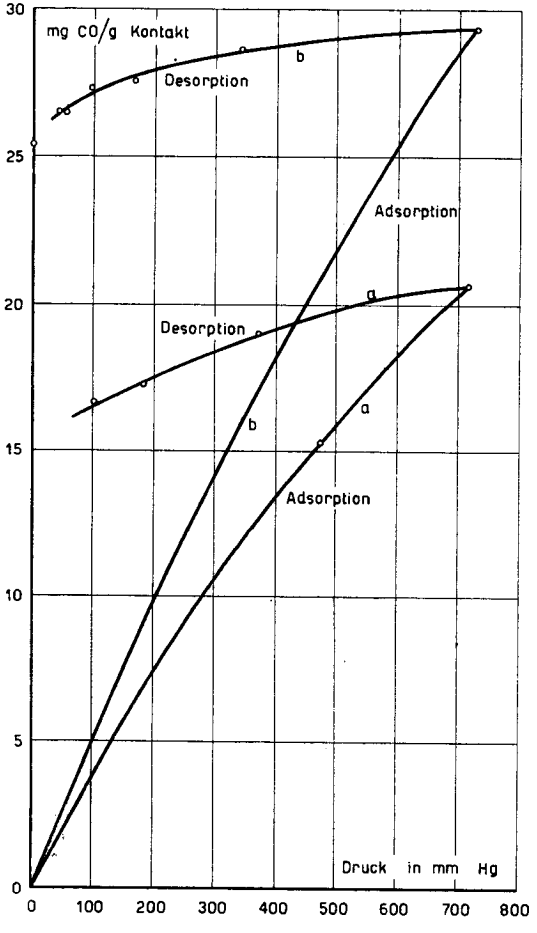


Fig. 27. Adsorptionsisothermen von Kohlenoxyd an Kontakt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Au

a) an frischem Kontakt; b) Desorption nach 14stündiger Adsorption

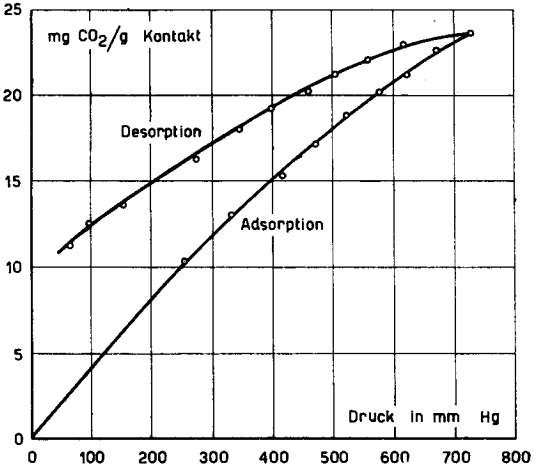


Fig. 28. Adsorption von Kohlendioxyd am Produkt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Au

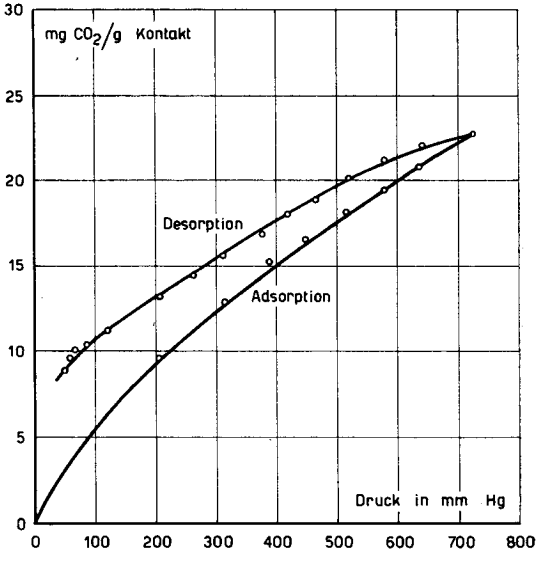


Fig. 29. Adsorption von Kohlendioxyd am Produkt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Mastix

Mangandioxyd - Kupferoxyd - Kontakt (60/40) + 5% Mastix (Fig. 29, 30 und 31).

Der einzige, mit einem organischen Zusatz hergestellte Kontakt besitzt eine schlechte Aktivität gegenüber Kohlenoxyd (s. Tab. 3, Produkt 2 d). Obschon die oberflächenaktiven Eigenschaften etwas besser sind, scheinen derartige organische Zusätze die Reaktion Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd katalytisch ungünstig zu beeinflussen. Die Kohlendioxyd-Isotherme zeigt keine Kapillarkondensation an, und die Desorption verläuft verhältnismässig günstig (Fig. 29). In Fig. 31 sind einige Kohlendioxyd-Desorp-

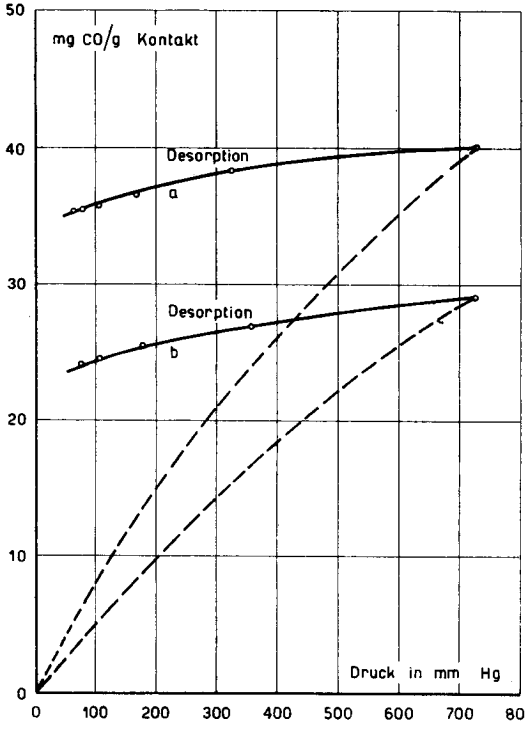


Fig. 30. Desorptionsisothermen von Kohlenoxyd am Kontakt MnO_2/CuO (60/40) + 5% Mastix bei 20° C

a) nach 20stündiger Adsorption; b) nach Behandlung mit Kohlendioxyd

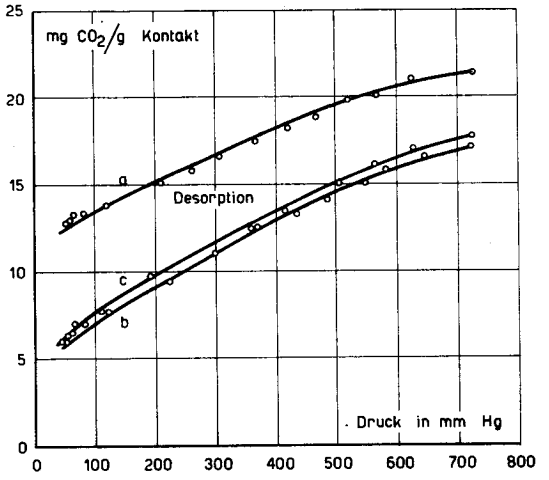


Fig. 31. Desorption von Kohlendioxyd unter verschiedenen Versuchsbedingungen bei 20° C

a) nach 14stündiger Adsorption; b) nach 3stündiger Adsorption; c) anschließend an b) nach 14stündiger Adsorption

(Kontakt: MnO_2/CuO (60/40) + 5 % Mastix)

tionskurven aufgeführt, die sich auf den mit Kohlenoxyd vorbehandelten Kontakt beziehen. Es bedeuten dabei die Kurven a, b und c:

a) Desorption nach 14stündiger Adsorption
b) Desorption nach 3stündiger Adsorption
c) anschliessend an b) nochmalige 14stündige Kohlendioxyd-Behandlung mit anschliessender Desorption.

Es ist deutlich zu erkennen, dass nach der 2. Kohlendioxyd-Adsorption der erstmalig erzielte Maximalwert nicht mehr erreicht wird. In Fig. 30 sind die Kohlenoxyd-Isothermen der Substanz dargestellt. Es bedeuten darin:

a) Desorption nach 20stündiger Adsorption
b) Desorption nach erfolgter Kohlendioxydbehandlung.

Es ist keine Divergenz im Verlauf der beiden Desorptionskurventeile zu bemerken.

Mangandioxyd - Eisen^{III} - Oxyd - Kontakt (60/40) + 5 % Silber (Fig. 32 bis 35).

Infolge seiner stofflich andersgearteten Zusammensetzung (Eisenoxyd statt Kupferoxyd als zweite Hauptkomponente) eignet sich dieser Katalysator nicht zum Vergleich mit den vorgängig besprochenen Kontakten. Die Kohlenoxyd-Adsorption ist sehr gering (Fig. 34). Die Aktivität gegenüber Kohlenoxyd (s. Tab. 3,

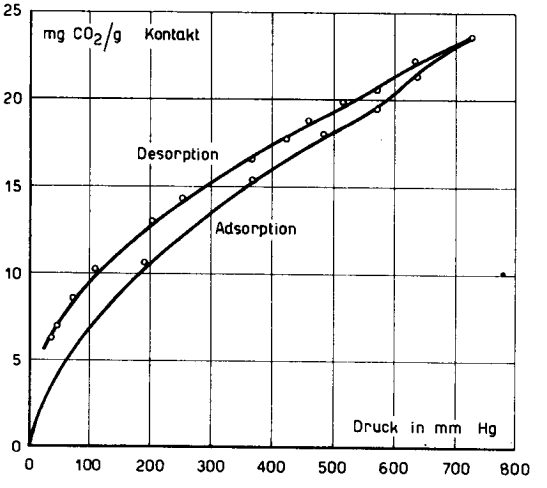


Fig. 32. Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd am Kontakt MnO_2/Fe_2O_3 (60/40) + 5 % Ag bei 20 ° C

Produkt 2e) ist ebenfalls schlecht. Ein normales Bild zeigt dagegen die Kohlendioxyd-Isotherme, sowohl im Verlauf wie in der Gesamtaufnahme. Der Hysteresiseffekt ist verhältnismässig gering (Fig. 32). Fig. 33 veranschaulicht die Kohlendioxyd-Isotherme, die an dem mit Kohlenoxyd vorbehandelten Kontakt aufgenommen wurde. Ferner wurde mit dem Produkt auch der zeitliche Verlauf der Adsorption von Kohlenoxyd bestimmt und zwar am frischen Kontakt und nach Vorbehandlung mit Kohlendioxyd (Fig. 35 und 36).

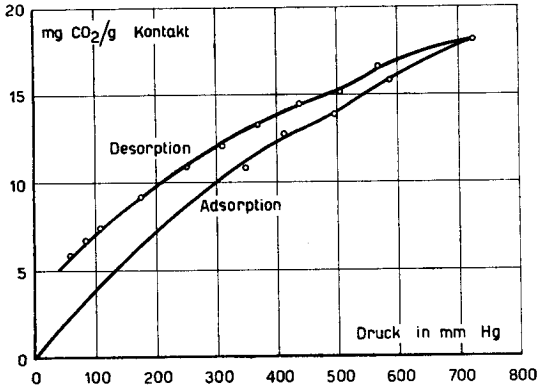


Fig. 33. Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd am Kontakt MnO_2/Fe_2O_3 (60/40) + 5% Ag bei 20° C nach Behandlung mit Kohlenoxyd

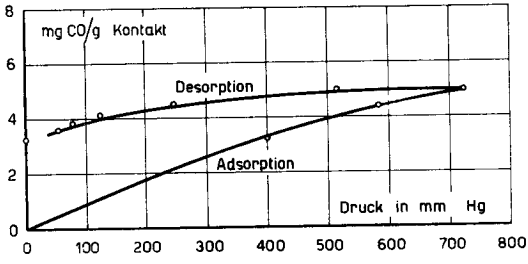


Fig. 34. Adsorptionsisotherme von Kohlenoxyd am Kontakt MnO_2/Fe_2O_3 (60/40) + 5% Ag bei 20° C

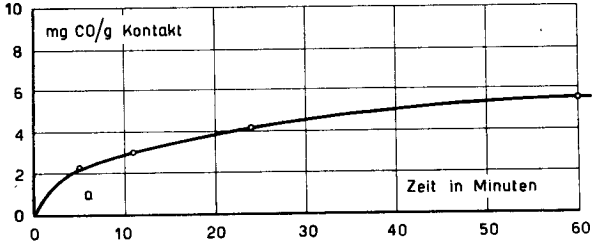


Fig. 35. Zeitlicher Verlauf der Kohlenoxydadsorption am Kontakt MnO_2/Fe_2O_3 (60/40) + 5% Ag bei 20° C

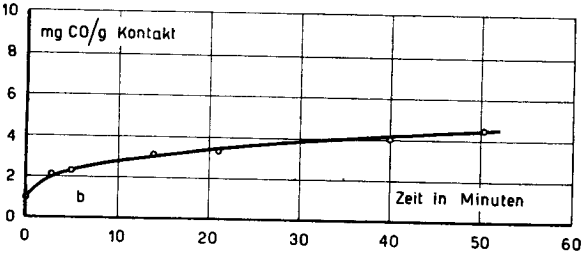


Fig. 36. Zeitlicher Verlauf der Kohlenoxydadsorption am Kontakt MnO_2/Fe_2O_3 (60/40) + 5% Ag bei 20° C nach Behandlung mit Kohlendioxyd

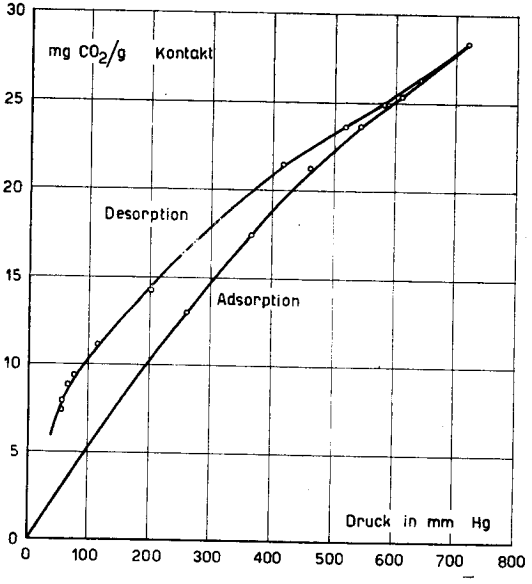


Fig. 37. Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd an einem Kontakt des Handels bei 20° C

Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakt (60/40) (Handelsprodukt).

Fig. 37 und 38 verweisen zum Schluss noch auf einen Mangandioxyd-Kontakt des Handels, der, verglichen mit den vorgängig erwähnten und in Tab. 3 zusammengestellten Katalysatoren, eine hohe Aktivität gegenüber Kohlenoxyd zeigt. Auffal-

lend ist die verhältnismässig leichte Gasabgabe, nachdem die Substanz mit Kohlenoxyd behandelt worden ist, ohne dass die Gesamtaufnahme an Kohlenoxyd grösser wäre. Der Kontakt zeigt auch eine etwas grössere Kohlendioxydaufnahme, die auf Kondensationserscheinungen in den Kapillaren zurückzuführen ist, wie in Fig. 37 aus dem abnormal verlaufenden Kurventeil deutlich sichtbar wird. Der Hysteresiseffekt ist nicht gross, und der Desorptionskurvenast strebt im Gebiet niedrigen Druckes deutlich gegen den Nullpunkt zu. Fig. 38 veranschaulicht die CO-Isotherme.

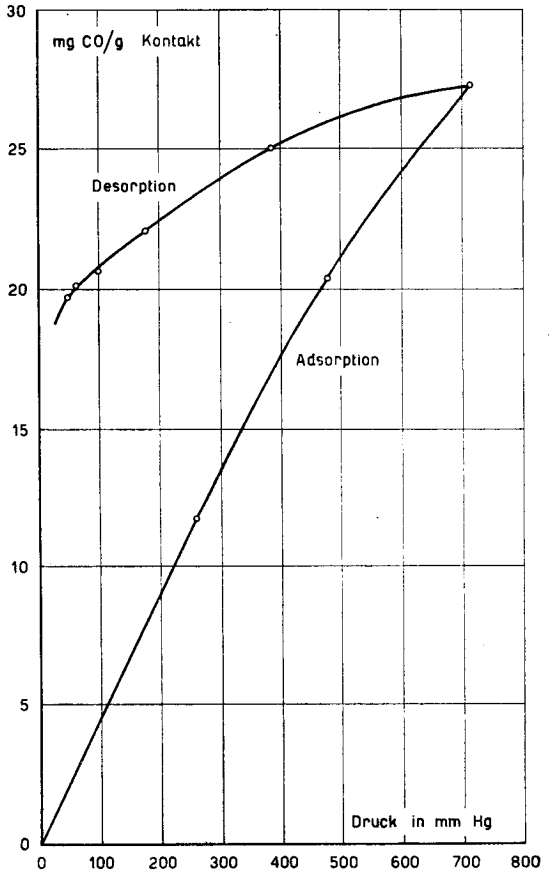


Fig. 38. Adsorptionsisotherme von Kohlenoxyd an einem Kontakt des Handels bei 20 ° C

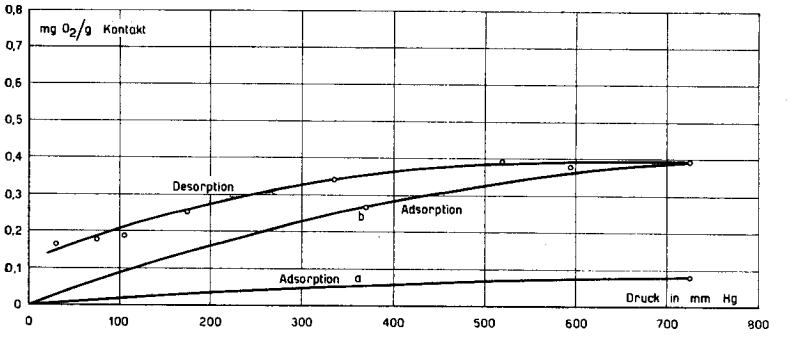


Fig. 39. Adsorptionsisothermen von reinem Sauerstoff am Vergleichskontakt Mn_2/CuO (60/40) bei 20° C
a) an frischem Kontakt; b) nach Behandlung mit Kohlenoxyd

Allgemeines.

Die Kohlenoxydadsorption kann im Verhältnis zur Kohlendioxydadsorption je nach der Beschaffenheit des Kontaktes sehr verschieden sein. Das Verhältnis dieser beiden Werte, welches ebenfalls einen gewissen Einblick in den Katalysenmechanismus zu geben vermag, wurde für eine Anzahl Produkte bestimmt, und die erhaltenen Werte sind in Tab. 8 wiedergegeben. Der Faktor wurde einmal nach ca. 1stündiger Adsorption bestimmt und ferner noch auf Grund des extrapolierten Endwertes berechnet und zwar sowohl auf Gewicht wie auf Volumen bezogen.

Alle Angaben beziehen sich auf Kohlendioxyd = 1.

Der Vollständigkeit halber sei noch darauf hingewiesen, dass bei wirksamen Kontakten das nach der Kohlenoxydaufnahme wieder desorbierende Gas aus reinem Kohlendioxyd besteht.

Zum Schluss sei noch kurz das Adsorptionsvermögen des Kontaktes gegenüber Sauerstoff erwähnt. Sauerstoff wird vom frischen Kontakt im Vergleich zu Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd nur in sehr geringen Mengen aufgenommen, wie z. B. der Adsorptionsverlauf in Fig. 39a veranschaulicht. Wird jedoch der Katalysator mit Kohlenoxyd vorbehandelt, so steigt die Sauerstoffaufnahme auf ca. die fünffache Menge (Fig. 39b). Diese Aufnahme ist nicht mehr rein adsorptiv bedingt, sondern sie wird hauptsächlich durch

Tabelle 7.

Vergleich von Kohlenoxyd- und Kohlendioxydadsorption an verschiedenen Kontakten (Verhältnis $CO:CO_2$, wobei $CO_2 = 1$).

Produkt Nr.	Kontakt	Zwischenwert (bestimmt) bezogen auf		Endwert (extrapoliert) bezogen auf	
		Volumen	Gewicht	Volumen	Gewicht
2o	MnO_2/CuO (60/40)	2,08	1,32	2,23	1,42
2a	$MnO_2/CuO/Fe_2O_3/Ag$ $\left(\frac{60}{40}/5/5\right)$	2,00	1,27	2,14	1,36
2b	$MnO_2/CuO/Ag$ $\left(\frac{60}{40}/5\right)$	1,93	1,23	2,06	1,31
2c	$MnO_2/CuO/Au$ $\left(\frac{60}{40}/5\right)$	1,46	0,93	1,57	1,00
2d	$MnO_2/CuO/Mastix$ $\left(\frac{60}{40}/5\right)$	2,08	1,32	2,23	1,42
2e	$MnO_2/Fe_2O_3/Ag$ $\left(\frac{60}{40}/5\right)$	0,34	0,21	0,36	0,23
	Handelsprodukt MnO_2/CuO Basis (60/40)	1,51	0,96	1,64	1,04

Chemosorption an der Katalysatoroberfläche verursacht, indem der für die Kohlenoxyd-Oxydation verbrauchte Oxyd-Sauerstoff wieder ersetzt wird.

D. Schlussfolgerungen

Wenn auch die durchgeführten Untersuchungen nicht in allen Teilen zu den Resultaten geführt haben, wie es in der ursprünglichen Zielsetzung beabsichtigt war, so wurden doch Ergebnisse erhalten, die für eine weitere Erforschung dieses komplexen Gebietes wegleitend sein können.

Was die Herstellung anderer Kontaktmassen betrifft, so konnten hiebei keine oder nur geringe Verbesserungen erzielt werden. Insbesondere erwies es sich bis jetzt als unmöglich, die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegenüber der Einwirkung von Wasserdampf auszuschalten oder wesentlich herabzusetzen. In

dieser Richtung durchgeführte Versuche ergaben stets Produkte von verminderter Aktivität, ohne dass gleichzeitig eine bessere Beständigkeit gegenüber Wasserdampf festgestellt werden konnte.

Bezüglich der Methodik für die Prüfung der Wirksamkeit der Manganoxyd-Katalysatoren ergaben sich nachfolgende Gesichtspunkte:

Um einen möglichst umfassenden Einblick in die Eigenschaften des Kontaktes bezw. den Katalysenmechanismus zu erhalten, ist es notwendig, die Untersuchung in zahlreiche Einzelprüfungen aufzuteilen. Es soll dadurch vermieden werden, dass sich gewisse Effekte überlagern und verwischen.

Insbesondere erwies sich die Bestimmung von Adsorptionsisothermen als ein geeignetes Mittel, um über die Katalysatoroberfläche gewisse Aufschlüsse zu erhalten. Vorteilhaft werden Isothermen der einzelnen Reaktionsteilnehmer bestimmt, wobei die Bedingungen, wie Verwendung von frischem oder regeneriertem oder vorbehandeltem Kontakt, Adsorptionstemperatur usw. in möglichst weiten Grenzen variiert werden sollen. Aus der Form und gegenseitigen Lage der Adsorptions- und Desorptionskurve lassen sich, wie gezeigt wurde, eine ganze Anzahl Schlussfolgerungen ziehen; so muss ein Kontakt, der für die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd Verwendung finden soll, ein grosses Adsorptionsvermögen für Kohlenoxyd aufweisen. Die Desorptionskurve soll einen möglichst kleinen Hysteresiseffekt zeigen, da nur durch rasches Desorbieren des gebildeten Kohlendioxydes ein einwandfreies Funktionieren des Katalysators gewährleistet wird.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Infolge des Fehlens grösserer zusammenfassender Abhandlungen in neuerer Zeit wurde eine ausführliche Übersicht über Aufbau, Eigenschaften, Herstellung und Verwendung der Manganoxyde, insbesondere für katalytische Zwecke, gegeben.

Als Beispiel für die Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit der Mangankontakte wurde die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur gewählt.

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der verschiedenen Kontakte gelangten zwei Methoden zur Anwendung, die aus bekannten Prüfungsverfahren entwickelt und verbessert wurden und auf der Bestimmung einer Zeit, der sog. Aktivitätszeit, während welcher der Kontakt eine definierte Aktivität aufweisen soll, beruhen.

Zwecks Verbesserung der Beständigkeit der Manganoxyd-Katalysatoren gegenüber verschiedenen Einflüssen, insbesondere gegenüber der Einwirkung des Wasserdampfes, wurde nach neueren Prinzipien eine Reihe von Kontakten hergestellt und im Vergleich mit bekannten Produkten untersucht. Es betrifft dies Massen, die ausser Mangan und Kupfer als Grundkomponenten Silber, Gold, Eisen, Titan und organische Kolloide enthalten bezw. auf Trägern aufgebracht sind.

Um einen besseren Einblick in die Faktoren zu erhalten, die in engem Zusammenhang mit der Wirksamkeit der Katalysatoren stehen, wurde ein Verfahren entwickelt, um durch Bestimmung der Adsorptionsisotherme des Kontaktes für verschiedene Stoffe Aufschluss über dessen Oberflächeneigenschaften zu erhalten.

Die Erfassung dieser Isotherme, bestehend aus Adsorptions- und Desorptionsteil, gestattet, in Verbindung mit der Aktivitätszeitbestimmung, gewisse eindeutige Aussagen über das untersuchte Produkt zu machen.

Curriculum vitae

Am 27. Juli 1914 wurde ich, Alexander Schafir, in Täuffelen (Kt. Bern) als Sohn des Bauingenieurs Alexander Schafir von Zürich geboren. In Basel besuchte ich die Primarschule, in Bern die Progymnasialklassen und anschliessend das Gymnasium in Zuoz, wo ich im Frühling 1934 das Maturitätsexamen bestand. Nach einem zweijährigen Studium an der Abteilung für Bauingenieurwesen der Eidgen. Techn. Hochschule trat ich im Herbst 1936 in die Chemische Abteilung über, wo ich im Herbst 1940 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. Guyer* führte ich dann, unterbrochen durch ca. zwei Jahre Aktivdienst, die vorliegende Promotionsarbeit aus.

Zürich, im Juli 1946.