trode) von $-0,088$ Volt auf $-0,050$ Volt. Es zeigte schnelle Schwankungen um etwa $\frac{3}{1000}$ Volt. Die mittlere Stromdichte an der Anode betrug $5,35$ mA (Abweichungen von diesem Wert kleiner als 3%). Um Störungen durch leichtes Wasser, das etwa der Anode noch anhaften könnte, sicher zu vermeiden, wurde der erste Teil des anodisch entwickelten Wasserstoffs verworfen. Dasjenige Gas, welches sich dann entwickelte, wurde in einem evakuierten Kolben aufgefangen und nach der Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode von Farkas⁹ analysiert. Der Aufbau der Analyseapparatur erfolgte im allgemeinen nach den Angaben von Farkas⁹ und von Wirtz¹⁰. Es wurde eine Meßgenauigkeit von etwa 0,8% erreicht.

Für die Analyse des entwickelten Gases wurden zwei Messungen ausgeführt, die beide Widerstandswerte lieferten, welche innerhalb der angegebenen Grenze unter dem Widerstandswerte für reinen leichten Wasserstoff lagen. An der Anode wurde also nur leichter Wasserstoff entwickelt. Dieser Befund beweist, daß das entwickelte Gas ausschließlich aus dem

⁹ A. Farkas, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 344 [1933]; A. u. L. Farkas, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 467 [1934].

¹⁰ K. Wirtz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 334 [1936].

¹¹ H. Wieland u. H. Wingler, Liebigs Ann. Chem. **431**, 301 [1923].

Formaldehyd oder aus den CH-Bindungen irgendwelcher Reaktionsprodukte dieser Substanz (etwa aus Dioxymethylperoxyd, wie es sich bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Formaldehyd bildet¹¹), sicher aber nicht aus den Wassermolekülen oder den Hydroxylionen stammt.

Über den Mechanismus der Reaktion des Formaldehyds, die zur anodischen Wasserstoffentwicklung führt, existiert eine Theorie von Hickling¹². Die Isotopenzusammensetzung des anodisch entwickelten Wasserstoffs ist mit der Hicklingschen Auffassung vereinbar, daß sich an der Anode intermediär Hydroperoxyd bildet, was sich aus dem Vergleich des hier erhaltenen Resultats mit den Ergebnissen von Wirtz und Bonhoeffer⁷ über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd ergibt.

Hrn. Prof. Bonhoeffer danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, Frl. S. Nens und Frl. M. Patzak für ihre Hilfe beim Experimentieren.

¹² Da Erich Müller bei einem Erklärungsversuch fünfwertigen Kohlenstoff benutzt, was den gesamten Erfahrungen der organischen Chemie widerspricht, braucht auf seine Vorstellungen nicht eingegangen zu werden.

Neuere Messungen der katalytischen Spaltung des Äthylchlorids zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Aktivierungswärme und Aktivität

VON ERIKA CREMER und RUDOLF BALDT

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Z. Naturforschg. **4a**, 337—341 [1949]; eingegangen am 22. November 1948)

1. Es werden neuere Messungen der katalytischen Spaltung des Äthylchlorids mitgeteilt an den Katalysatoren PbCl_2 , BaCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CaCl_2 und CdCl_2 .

2. Die Katalysatoren wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 600°K und 900°K vorbehandelt, wobei sich vielfach ein linearer Anstieg der Aktivierungswärme mit dieser Vorbehandlungstemperatur zeigte.

3. An CaCl_2 , PbCl_2 , BaCl_2 und CdCl_2 wurde die Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit vom Druck des Äthylchlorids geprüft und für den anfänglichen Umsatz ($< 50\%$) eine Reaktion nach 1. Ordnung gefunden.

4. Es werden ferner einige Messungen über die Sedimentierungsgeschwindigkeit der untersuchten BaCl_2 - und NiCl_2 -Katalysatoren mitgeteilt.

5. Die gefundenen Aktivierungswärmen bewegen sich zwischen 12 und 42 kcal/Mol. In dem ganzen Intervall gilt die bereits früher aufgezeigte Gesetzmäßigkeit zwischen Aktivierungswärme und Aktivität.

Es wurden bereits an anderer Stelle¹ Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Untersuchung der Spaltung von Äthylchlorid an Chloriden erhalten wor-

den waren und zu einer besonderen Vorstellung über den Mechanismus von heterogenen Umwandlungen an Kontakten geführt hatten. In dieser Arbeit soll nun unter Verzicht auf die theoretische Behandlung nur eine ausführliche Darstellung der experimentellen Tatsachen gegeben werden.

¹ E. Cremer, Experientia **4**, 9, 349 [1948]; Colloque sur la Liaison Chimique, Paris 1948, vgl. auch Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 1 [1948].

Es wurde schon früher² gezeigt, daß sich bei der Spaltung von Äthylchlorid an verschiedenen Chloriden, die von Sabatier und Mailhe³ gefunden und von Grimm und Schwamberger⁴ zu systematischen katalytischen Untersuchungen herangezogen worden war, eine exponentielle Abhängigkeit zwischen der Aktivität A und der Aktivierungswärme q der Arrheniusschen Gleichung

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

ergibt. Es war dabei von besonderem Interesse, Veränderungen von q und A mit der Vorbehandlungstemperatur T_v festzustellen⁵.

Die Aufgabe dieser Arbeit war also die Messung der Umsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen T an Katalysatoren, die bei verschiedenen Temperaturen T_v vorbehandelt waren, ferner die Feststellung der Ordnung der Reaktion und die Auswertung der Ergebnisse nach Gl. (1). Es sei bereits hier bemerkt, daß die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft. Die angegebenen Aktivierungswärmen sind daher scheinbare Aktivierungswärmen, d. h. sie enthalten stets noch die Adsorptionswärme als substantives Glied.

I. Beschreibung der Experimente

A. Apparatur

Die Messungen wurden nach der statischen Methode vorgenommen, der Verlauf der Reaktion an Hand der Druckzunahme verfolgt. Die Apparatur bestand aus einem Reaktionsrohr aus gewöhnlichem Glas von etwa 55 cm Länge und etwa 5 cm Durchmesser. An einer Seite war (mit Schliff verbunden) ein Quecksilbermanometer für Drucke bis zu 1 at angeschlossen, auf der anderen Seite das Vorratsgefäß mit Äthylchlorid und die Leitung zur Pumpe. Das Reaktionsrohr befand sich in einem elektrischen Widerstandsofen, dessen Temperatur auf $\pm 1,5^\circ$ konstant gehalten wurde. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Thermoelement, das zwischen Ofen und Reaktionsrohr eingeschoben war.

B. Vorbehandlung der Katalysatoren und Durchführung der Messungen

Die analysenreinen Substanzen wurden getrocknet und in einer Achatschale fein zerrieben. Von den so vorbereiteten Salzen wurden je 10,0 g in das Reaktionsrohr ohne Trägersubstanz eingewogen und über die

ganze Länge hin gleichmäßig verteilt. Hierauf wurde nochmals unter Abpumpen 1 Stde. lang getrocknet und auf die unterste Vorbehandlungstemperatur T_v erhitzt. Bis 773°K wurde T_v um je 50° variiert und der gleiche Katalysator im Reaktionsrohr belassen. Vorbehandelt wurde jeweils 1 Stde. im Vakuum; die Genauigkeit in der Temperatur war dabei $\pm 1,5^\circ$. Über 773°K mußte wegen Erweichung des Glases des Reaktionsrohres die Vorbehandlung in einem Muffelofen durchgeführt werden; die Genauigkeit betrug dabei nur etwa $\pm 10^\circ$. Außerdem mußte dann jeweils eine neue Einwaage gemacht werden.

Nach Einstellen der Versuchstemperatur T wurde Äthylchlorid aus dem Vorratsgefäß bis zum gewünschten Anfangsdruck in das Reaktionsgefäß eingelassen und die zeitliche Änderung des Druckes verfolgt⁶.

II. Versuchsergebnisse

A. Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Feststellung der Reaktionsordnung wurde die Reaktion an CaCl_2 , PbCl_2 und BaCl_2 über einen großen Umsatz hin verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten auf ihre Konstanz ge-

Abb. 1. Druckerhöhung bei der Äthylchloridsplattung an CaCl_2 . $T = 546^\circ\text{K}$.

prüft. Die Reaktion verläuft nach der Bruttogleichung

wobei das Gleichgewicht bei den Versuchstemperaturen schon ziemlich weit nach links verschoben ist. Es wird daher der theoretische Druckanstieg auf das Doppelte, wie er bei vollständiger Spaltung zu erwarten wäre, nicht erreicht (Abb. 1). Die Geschwindigkeitskonstanten müssen dementsprechend bei weitgehendem Umsatz absinken,

² E. Cremer, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 231 [1929].

³ Sabatier u. Mailhe, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **141**, 238.

⁴ Grimm u. Schwamberger, Réunion intern. Chim. Phys. **3**, 214 [1928].

⁵ E. Cremer u. G.-M. Schwab, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 243 [1929]. Bezüglich dieser Mitt. und der Arbeit von G.-M. Schwab, Z. physik. Chem., Abt. B **5**, 406 [1929], vgl. die Mitt. von E. Cremer u. R. Baldt, Mh. Chemie **49**, 439 [1948].

⁶ Die vollständige Aufführung der Versuchsdaten ist in R. Baldt, Diss. Univ. Innsbruck 1947, enthalten.

weil sich die Gegenreaktion bemerkbar macht, und es zeigt sich auch, daß die nach erster Ordnung berechneten Konstanten nur etwa bis zum halben Umsatz gut konstant sind.

Zur weiteren Prüfung der Reaktionsordnung wurde der Umsatz noch an denjenigen Substanzen, die die maximalen (BaCl_2) und minimalen (CdCl_2) Aktivierungswärmen ergaben, bei verschiedenen Anfangsdrücken (p_0) gemessen. Es ergab sich dabei eine Bestätigung der 1. Ordnung. Zum Beispiel an

BaCl_2 ($T = T_v = 623^\circ \text{K}$) und CdCl_2 ($T = T_v = 573^\circ \text{K}$)
 $p_0 = 504 \quad 272 \quad 93,6 \quad 277 \quad 97,0 \text{ Torr}$
 $k_1 = 0,40 \quad 0,42 \quad 0,43 \quad 0,28 \quad 0,29 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

B. Meßergebnisse an verschiedenen Chloriden

1. PbCl_2 . Bei der Spaltung an PbCl_2 , die zuerst untersucht wurde, zeigte (Abb. 2, Meß-

Abb. 2. Äthylchloridsplaltung an PbCl_2 ($\log k$ gegen $1/T$, sämtliche Meßpunkte).

punkte 1–5) die Geschwindigkeitskonstante zu Beginn Schwankungen bis zu 50%; sie wurde jedoch bei längerer Versuchsdauer (nach etwa 2 Stdn.) ziemlich gut reproduzierbar (Abb. 2, Meßpunkte 6–12). Es wurde daher bei allen folgenden Versuchen mit den Messungen erst begonnen, nachdem die Reaktion bereits längere Zeit lief und eine starke Änderung der Aktivität nicht mehr zu erwarten war.

Bei den in den folgenden $\log k$ - $1/T$ -Diagrammen eingezeichneten Punkten ist, sofern es sich um Mittelwerte mehrerer Messungen handelt, die maximale Streubreite eingezeichnet.

Bei Präparaten gleicher Vorbehandlungstemperatur ließen sich die Aktivierungswärmen gut reproduzieren. Die Aktivitäten zeigten von Einwaage zu Einwaage ziemlich starke Schwankun-

gen, wie dies auch bereits von Grimm und Schwamberger⁴ gefunden worden war. Bei PbCl_2 fanden wir z. B. eine Änderung von 30% in der Aktivität bei verschiedenen Einwaagen desselben Präparats.

Eine Zusammenstellung der an Bleichlorid gefundenen q - und A -Werte zeigt Tab. 1.

T_v ($^\circ \text{K}$)	q (kcal/Mol)	A (min^{-1} pro 10 g)
634	25,1	$5,7 \cdot 10^5$
673	20,7	$1,7 \cdot 10^4$
713	31,2	$3,7 \cdot 10^7$
G. u. S. ⁴	25,2	

Tab. 1. Messungen an Bleichlorid.

Zum Vergleich ist der von Grimm und Schwamberger gemessene Wert (G. u. S.) für die Aktivierungswärme aufgeführt. Bei diesen Autoren ist

Abb. 3. Äthylchloridsplaltung an BaCl_2 ($\log k$ gegen $1/T$, Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt).

jedoch keine Vorbehandlungstemperatur angegeben. Diese wurde auch von Grimm und Schwamberger nicht systematisch variiert.

Nimmt man an, daß auf einer Oberfläche nebeneinander Zentren verschiedener katalytischer Wirksamkeit vorhanden sind, so wäre der anfängliche Anstieg der Wirksamkeit (verbunden mit einer Erniedrigung der Aktivierungswärme) durch das Freilegen besserer Zentren bei höherer Vorbehandlungstemperatur, der spätere Abfall (Ansteigen der Aktivierungswärme) durch den Abbau der jeweils aktivsten Zentren zu erklären (vgl. jedoch die Ergebnisse an CdCl_2).

2. BaCl_2 . Die Reaktion am BaCl_2 konnte über ein großes Intervall von T_v verfolgt werden (Abb. 3). Für $T_v > 773^\circ \text{K}$ mußte die Vorbehand-

lung im Muffelofen vorgenommen und daher jeweils eine neue Einwaage gemacht werden. Nach den Erfahrungen beim PbCl_2 variiert dabei das A , nicht aber das q . Eine Parallelverschiebung der Kurven, wie sie durch die gestrichelten Linien angedeutet ist, läge innerhalb der Streuung bei verschiedenen Einwaagen. Im übrigen wäre diese Verschiebung der Aktivitäten minimal, da es sich höchstens um einen Faktor 2 handeln würde.

T_v (°K)	q (kcal/Mol)	A
628	22,5	$3,74 \cdot 10^5$
673	23,0	$4,73 \cdot 10^5$
723	24,8	$1,41 \cdot 10^6$
773	30,8	$2,58 \cdot 10^7$
838	34,9	$1,85 \cdot 10^8$ ($3,31 \cdot 10^8$)
873	38,2	$1,27 \cdot 10^9$ ($2,11 \cdot 10^9$)
923	41,9	$1,38 \cdot 10^{10}$ ($1,95 \cdot 10^{10}$)

Tab. 2. Messungen an Bariumchlorid.

Die eingeklammerten A -Werte gelten für die gestrichelten Kurven. Die Abhängigkeit der Aktivierungswärme von der Vorbehandlungstemperatur ist hier im Bereich von 673°K bis 923°K linear. Die Tatsache, daß sich alle Geraden annähernd in einem Punkte schneiden, zeigt sehr augenfällig das Bestehen der exponentiellen Beziehung zwischen A und q (vgl. Cremer²).

3. CoCl_2 . Auch bei der Spaltung an CoCl_2 zeigt sich eine allmähliche Verschlechterung der Zentren mit steigender Vorbehandlungstemperatur. Die Beziehung zwischen T_v und q ist wie beim BaCl_2 linear.

T_v (°K)	q (kcal/Mol)	A
603	17,4	$6,77 \cdot 10^4$
673	19,2	$2,52 \cdot 10^5$
723	20,0	$4,66 \cdot 10^5$
773	22,4	$2,93 \cdot 10^6$
873	30,0	$1,35 \cdot 10^7$

Tab. 3. Messungen an Kobaltchlorid.

4. NiCl_2 . Vollkommen anders als die bisher mitgeteilten Ergebnisse fallen jene des Zerfalls an NiCl_2 aus (Abb. 4). Die Werte für die Aktivierungswärmen sind im gesamten Bereich zwischen $T_v = 583$ –873°K (mit einer einzigen Ausnahme bei $T_v = 723$ °K) vollkommen konstant. Die aktiven Zentren am Nickelchlorid scheinen äußerst stabil zu sein. Nur in einem kleinen Temperatur-

intervall (720–750°K⁷) bilden sich vorübergehend besonders gute Zentren aus.

5. CaCl_2 . Bei der Benützung von CaCl_2 als Katalysator erhält man ein Bild, das im Bereich von 573–673°K und 773–873°K dem Verhalten

Abb. 4. Äthylchloridsplaltung an NiCl_2 ($\log k$ gegen $1/T$, Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt). Abb. 5. Äthylchloridsplaltung an CdCl_2 ($\log k$ gegen $1/T$, Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt).

der Blei-, Barium- und Kobaltsalze entspricht, in dem dazwischen liegenden Intervall aber dem NiCl_2 .

6. CdCl_2 . Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, wächst beim CdCl_2 bei steigender Vorbehandlungstemperatur zunächst die Aktivierungswärme wie bei den

⁷ Bei dieser Temperatur findet eine Farbänderung von hellgelb in dunkelgoldgelb statt. Außerdem beginnt hier, bei Erhitzung an der Luft, die Abgabe von Chlor und der Übergang in Nickeloxyd (unveröff. Messungen von H. Schneider).

Substanzen 1—3. Bei $T_v = 723^\circ \text{K}$ treten ähnlich wie bei dieser Temperatur am Nickelchlorid wieder Zentren mit niedrigerem q auf.

T_v ($^\circ \text{K}$)	q (kcal/Mol)	A
573	14,0	$2,87 \cdot 10^4$
623	16,6	$2,27 \cdot 10^5$
673	19,3	$2,29 \cdot 10^5$
723	19,3	$1,72 \cdot 10^6$
773	19,3	$3,99 \cdot 10^5$
873	26,2	$3,50 \cdot 10^5$
G. u. S. ⁴	18,6	

Tab. 4. Messungen an Calciumchlorid.

Die unter 1 besprochene Möglichkeit anfänglich nebeneinander bestehender Zentren ist hier auszuschließen. Es müßte sonst die 623° -Kurve oberhalb des Schnittpunktes mit der 673° -Kurve in diese übergehen. Dies ist aber nicht der Fall, wovon wir uns

T_v ($^\circ \text{K}$)	q (kcal/Mol)	A
573	11,6	70
623	18,1	$2,28 \cdot 10^4$
673	22,1	$7,95 \cdot 10^5$
723	19,3	$2,53 \cdot 10^4$

Tab. 5. Messungen an Cadmiumchlorid.

Abb. 6. Zeitliche Abhängigkeit der Trübung einer Aufschwemmung von BaCl_2 in Cyclohexan. Die 3 Kurven entsprechen drei verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen.

nochmals durch Wiederholung der Messungen überzeugten.

Bei $T_v = 773^\circ \text{K}$ war die Aktivität so stark gesunken, daß die Reaktion nicht mehr gemessen werden konnte.*

C. Feststellung der Teilchengrößenveränderung mit der Vorbehandlungstemperatur

Um weitere Anhaltspunkte für die Veränderung der Teilchengröße und damit der Oberfläche bei den verschiedenen Katalysatoren zu erhalten, wurden auch Sedimentierungsversuche durchgeführt. Es ergab sich, daß die höher erhitzten Pulver stets schneller sedimentierten. Besonders groß war der Unterschied beim Nickelchlorid, verhältnismäßig gering beim Bariumchlorid, in guter Übereinstimmung mit dem katalytischen Befund. Die Abb. 6 u. 7 zeigen Kurven, bei denen als Maß für die durch die Aufschlämmung eines Pulvers in Cyclohexan entstandene Trübung die mittels eines Pulfrichschen Stufenphotometers gemessene Schwächung des durchgehenden Lichtes benützt wurde. Es ist in den Abbildungen die durchgehende Lichtmenge (in % der einfallenden Menge) gegen die Zeit aufgetragen.

Abb. 7. Zeitliche Abhängigkeit der Trübung einer Aufschwemmung von BaCl_2 in Cyclohexan. Die beiden Kurven entsprechen zwei verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen.