

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
V. Die Sorption des Sauerstoffs durch Manganoxyd und die
Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoffgas
und Manganoxyd. Teil I. Sorptionsversuche.⁽¹⁾**

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 10. November 1939.)

Inhaltsübersicht. Die Sorption des Sauerstoffgases durch Manganoxyd bei verschiedenen Temperaturen wird unter konstantem Druck (2/3 atmosphärischem Druck) kinetisch verfolgt. Dabei wird gefunden, dass die Sorptionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur fast unmessbar klein und auch bei 275°C. sehr gering ist. Wenn man dagegen die Temperatur des Manganoxyds bis auf 325°C. steigen lässt, tritt ziemlich plötzlich eine lebhafte Sorption ein und die Sorptionsgeschwindigkeit bei dieser letzt genannten Temperatur ist etwa fünfzehnmal so gross wie bei 275°C. Dieser Zuwachs der absorbierten Menge des Gases mit der Temperatur dauert bis auf etwa 530°C. Aber wenn man das auf diese Weise mit Sauerstoff reichlich absorbierte Manganoxyd weiter oberhalb 530°C. erhitzt, tritt eine lebhafte Desorption des Sauerstoffgases ein und ein Teil des im Oxyd enthaltenen Sauerstoffs geht verloren. Bringt man aber die Temperatur des auf diese Weise einen Teil des Sauerstoffs verlorenen Manganoxyds wieder auf ein niedrigeres Niveau zurück, dann nimmt es wieder Sauerstoff auf und dasselbe Verfahren können wir, so oft wie man will, wiederholen.

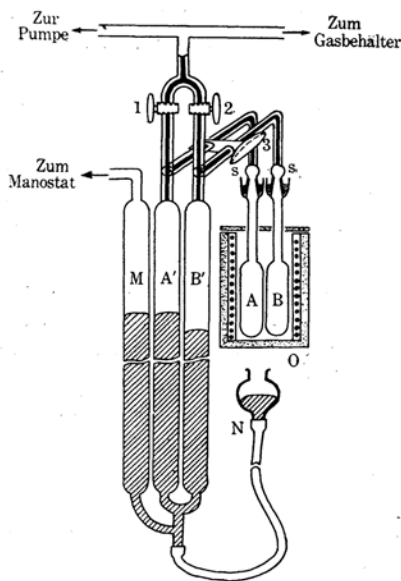
(1) I. Mitteil.: dies Bulletin, **13** (1938), 357; II. Mitteil.: *ibid.*, **13** (1938), 601; III. Mitteil.: *ibid.*, **13** (1938), 656; IV. Mitteil.: *ibid.*, **14** (1939), 9.

Einleitung. Beim vorhergehenden Versuch (IV. Mitteil.), wo die katalytische Wirksamkeit der Oxyde der zur vierten Hauptreihe des periodischen Systems gehörigen Elemente für die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf verglichen wurde, ergab sich, dass das Manganoxyd unter den dabei untersuchten Oxyden, nämlich den Oxyden von Ca, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe und Ni, die grösste Wirksamkeit besitzt. An der Oberfläche des Manganoxys wird nämlich die Austauschreaktion schon bei 280°C. bemerkbar und oberhalb 400°C. die Reaktionsgeschwindigkeit so gross, dass das Austauschgleichgewicht sehr schnell erreicht wird. Über den Mechanismus dieser katalytischen Reaktion äusserten wir damals die Vermutung, dass die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des Manganoxys eine massgebende Rolle spielen dürfte. Der Zweck der vorliegenden Versuche liegt deshalb darin, dass durch Sorptions- und Austauschversuche direkte experimentelle Beweise für diese Vermutung gesucht werden.

Über die Sorption des Sauerstoffgases durch Manganoxyd bei der Erhitzung des letzteren im Sauerstoffgas fehlte es bisher nicht an eingehenden Versuchen. Da aber bei manchen dieser Versuche das Experiment unter verhältnismässig kleinem Partialdruck von Sauerstoff (wie z.B. in verdünntem Sauerstoffgas bzw. in atmosphärischer Luft) durchgeführt wurde, so können wir deren Ergebnisse nicht ohne weiteres mit den der früher von uns ausgeführten Austauschversuche vergleichen. Die letzteren Versuche wurden nämlich immer unter dem etwa $\frac{2}{3}$ atmosphärischen Partialdruck von Sauerstoff durchgeführt (vgl. IV. Mitteil.). Bei dem vorliegenden Versuche kommt deshalb zunächst (Teil I) die Sorption des Sauerstoffs durch Manganoxyd bei verschiedenen Temperaturen unter $\frac{2}{3}$ atmosphärischem Druck zur Untersuchung. Anschliessend an diesen Sorptionsversuch wird dann die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Manganoxyd unter den ähnlichen Versuchsbedingungen wie beim Sorptionsversuche untersucht (Teil II) und zum Schluss werden die beiden Versuchsergebnisse verglichen und diskutiert.

1. Apparatur und Versuchsanordnung. Um die Menge des Sauerstoffs, der durch eine bestimmte Menge von Manganoxyd unter verhältnismässig hohem Druck und bei hohen Temperaturen absorbiert wird, in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur möglichst genau zu messen, wird eine Differentialmethode verwendet. Die dabei benutzte Apparatur wird in Abb. 1 schematisch erläutert. Das Sorptionsgefäss A, das das Manganoxyd enthält, und das leere Vergleichsgefäss B sind beide aus Quarz, während die sonstigen Teile der Apparatur aus Glas bestehen. Die beiden Gefässe A und B befinden sich in einem elektrisch erhitzten Thermostat O und können durch Schliff s,s mit Quecksilberdichtung sowie die mit drei Hähnen 1, 2 und 3 versehenen Glaskappillaren separat zu der mit Quecksilber gefüllten Gasbürette A' und B' bzw. zusammen zum (nicht in der Abb. gezeigten) Gasbehälter oder zur Vakuumpumpe geführt werden. Das Vergleichsmanometer M, das an seinem unteren Ende zusammen mit Gasbüretten A' und B' durch einen Gummischlauch zu einem gemeinsamen Quecksilberniveaugefäss N verbunden ist, führt an seinem oberen Ende zu einem (nicht in Abb. gezeigten) Manostat.

Da aber der Gasdruck in diesem Manostat auf einem gewünschten Druck konstant gehalten werden kann,⁽²⁾ bleibt der Druck im Vergleichsmanometer M auch immer konstant. Die Höhe der Quecksilberniveaus in beiden Gasbüretten A' und B', die offensichtlich durch passende Handhabung des Niveaugefäßes N gleichzeitig mit dem in Vergleichsmanometer M



- A : Sorptionsgefäß.
- B : Vergleichsgefäß.
- A' : Zum Sorptionsgefäß gehörende Gasbürette.
- B' : Zum Vergleichsgefäß gehörende Gasbürette.
- M : Zum (nicht in Abb. gezeigten) Manostat führender Vergleichsmanometer.
- N : Quecksilberniveaugefäß.
- O : Elektrischer Ofen.
- 1. u. 2 : Einfache Hähne.
- 3 : Doppeldurchgebohrter Hahn.
- s, s : Schliffe mit Quecksilberdichtung.

Abb. 1. Sorptionsapparat.

ab- und aufgehoben werden können, werden auf einem für alle diese drei Rohre gemeinsamen Spiegelmasstab abgelesen, der dicht hinter den Rohren befestigt ist. Die Temperatur um diese Gasbüretten, die immer bei Zimmertemperatur gehalten ist, wird mit einem Quecksilberthermometer und die des elektrischen Ofens O, die während des Versuches allmählich gesteigert wird, mit einem Quecksilberthermometer bzw. mittels eines Platin/Platin-Rhodium-Thermoelements gemessen.

Um mit Hilfe dieser Apparatur die Menge des durch Manganoxyd absorbierten Sauerstoffs in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zu messen, wird zunächst eine bestimmte Menge Manganoxyd, das auf dem weiter unten zu erwähnenden Wege bereitet worden ist, in Sorptionsgefäß A eingewogen und dann die ganze Apparatur so weit wie möglich evakuiert, indem man sie durch Hähne 1, 2 und 3 mit der Vakuumpumpe verbindet. Während dieser Evakuierung wird aber der elektrische Ofen O bis auf 800°C. erhitzt, um dadurch die im benutzten Manganoxyd von vorn herein absorbiert enthaltenen Gase so weit wie möglich auszuschalten. Danach werden beide Hähne 1 und 2 (aber nicht Hahn 3!) aufgeschlossen und die Temperatur des Ofens wieder bis auf Zimmertemperatur gebracht. Wenn in dieser Weise die ganze Apparatur bis auf Zimmertemperatur abgekühlt worden ist, wird die Apparatur mit dem Behälter

(2) C.C. Coffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3645; N. Morita, *J. Chem. Soc. Japan*, **56** (1935), 325.

des Sauerstoffgases verbunden, und man lässt das Gas durch Hähne 1, 2 und 3 in die ganze Apparatur d.h. in Gefässe A und B sowie in Gasbürette A' und B' einströmen. Aber so bald als die Quecksilberniveaus in beiden Gasbüretten A' und B' bis zu derselben Höhe wie im Vergleichsmanometer M herabgedrückt worden sind, werden beide Hähne 1 und 2 (aber nicht Hahn 3!) geschlossen und von diesem Zeitpunkt an beginnt nun der Versuch. Dieser wird nun derart ausgeführt, dass man die Temperatur des elektrischen Ofens O stufenweise bzw. möglichst langsam zum Steigen bringt (vgl. weiter unten Abb. 2 und 3) und zugleich die von Manganoxyd absorbierte Menge des Sauerstoffgases mit Hilfe der Gasbüretten A' und B' misst.

Das Sauerstoffgas fängt schon an bei dem Moment, wo es in die Apparatur eingeführt wird, durch das Manganoxyd absorbiert zu werden, weil Hahn 3 immer offen bleibt.⁽³⁾ Dementsprechend steigt das Quecksilberniveau in Gasbürette A', die mit Sorptionsgefässe A verbunden ist, allmählich und unter den sonst gleich bleibenden Versuchsanordnungen müsste der Gasdruck in Bürette A' und folglich in Sorptionsgefäss A nach und nach abnehmen. Deshalb wird im wirklichen Fall Niveaugefäss N während des Versuches allmählich aufgehoben, so dass das Quecksilberniveau in Bürette A' immer gleich hoch wie das in Vergleichsmanometer M gehalten ist. Da aber dieses letztere Rohr M, wie schon oben erwähnt, mit einem Manostat verbunden ist und folglich der Gasdruck in diesem Manometer immer konstant bleibt, können wir auf diese Weise die Sorptionsgeschwindigkeit unter konstantem Druck bestimmen. In der Praxis halten wir den Druck im Manostat immer konstant bei 2/3 atmosphärischem Druck. Vergleichsgefäss B und die dazu gehörende Gasbürette B' werden mit dem Zweck eingeführt, um aus dem Unterschied zwischen den Ablesungen an Bürette A' und B' das Volumen des wirklich von Manganoxyd absorbierten Gases zu bestimmen (Differentialmethode!).⁽⁴⁾ Deshalb wird die Niveauhöhe in Bürette B' auch möglichst

(3) Bei dieser Versuchsanordnung wird deshalb immer eine kleine aber unbestimmte Menge des Gases zwischen dem Augenblick der Einführung des Gases in die Apparatur und dem Beginn des Sorptionsversuches durch Manganoxyd absorbiert. Aber diese Menge des Gases braucht man bei dem vorliegenden Versuche nicht in Rechnung bringen, weil es sich hier nicht um die Bestimmung einer absoluten Menge des absorbierten Gases sondern um ihrer Abhängigkeit von der Temperatur handelt. Wenn dagegen die erstere, d.h. die absolute Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Manganoxyd absorbierten Gases gemessen werden soll, kann die Versuchsanordnung wie folgt abgeändert werden, indem Doppelhahn 3 benutzt wird. Dieser wird nämlich nach der Evakuierung der ganzen Apparatur geschlossen und auf diese Weise nur Gasbüretten A' und B' (nicht aber Sorptionsgefäss A und Vergleichsgefäss B) resp. bis zu Hahn 1 und 2 mit dem betreffenden Gas ausgefüllt. Dann wird Hahn 3, nachdem Sorptionsgefäss A und Vergleichsgefäss B bis auf eine gewünschte Temperatur erhitzt worden ist, schnell geöffnet und das Volumen des Gases, das durch das in A befindliche Absorptionsmittel (wie z.B. Manganoxyd) absorbiert wird, genau so wie bei dem vorliegenden Versuche differentialmethodisch bestimmt.

(4) Selbstverständlich braucht man diese Differentialmethode nicht zu verwenden, wenn die absolute Menge des absorbierten Gases sehr gross ist, wie z.B. bei höheren Temperaturen in vorliegendem Versuche. Bei solch einem Fall kann man nämlich die absorbierte Menge des Gases allein mit Hilfe des Sorptionsgefässes A und die zugehöriger Gasbürette A' (aber nicht unter Benutzung des Vergleichsgefässes B und der Gasbürette B') ohne weiteres bestimmen. Über die dabei benutzte Rechnungsmethode vgl. z.B. J. Sameshima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2 (1927), 2.

gleichzeitig wie Bürette A' abgelesen. Da aber das Quecksilberniveau in Bürette B', ausgenommen den ersten Augenblick beim Anfang des Versuches, sich offensichtlich nicht in derselben Höhe wie in Bürette A' bzw. Vergleichsmanometer M befindet, wird der Quecksilberkopf in Bürette B' bei seiner Ablesung augenblicklich in dieselbe Höhe wie Vergleichsmanometer M gebracht und nach der Ablesung wieder gesenkt. Auf diese Weise wird die Niveauhöhe in beiden Gasbüretten A' und B' von Zeit zu Zeit aber bei genau gemessenen Zeitpunkten verglichen, während die Temperatur des elektrischen Ofens O, in dem sich Sorptionsgefäß A und Vergleichsgefäß B befinden, stufenweise bzw. möglichst langsam von Zimmertemperatur bis auf die höchste benutzte Temperatur erhöht wird. Die Temperatur um Gasbüretten A' und B' sowie Vergleichsmanometer M wird dabei immer bei Zimmertemperatur gehalten.

2. Ausrechnung der Sorptionsmenge. Um aus den direkt abgelesenen Skalentellen an beiden Gasbüretten A' und B', die wir mit S_A und S_B bezeichnen wollen, das wirkliche Volumen V_A und V_B des in diesen beiden Büretten befindlichen Gases auszurechnen, wird angenommen, dass die letzteren als eine Funktion zweiter Ordnung der ersteren ausgedrückt werden können:

$$V_A = a_A S_A + b_A S_A^2 \quad \text{und} \quad V_B = a_B S_B + b_B S_B^2 \quad (1).$$

In diesen Gl. drücken a_A , b_A , a_B und b_B die auf beiden Büretten beziehenden Konstanten aus und können experimentell bestimmt werden. Wenn so das Volumen in beiden Gasbüretten A' und B' beim Anfang des Versuches⁽⁵⁾ sowie bei einem anderen gewissen Zeitpunkt bestimmt wird, dann lässt sich das Volumen des Gases V_s , das zwischen diesen beiden Zeitpunkten durch Manganoxyd absorbiert wird, in erster Annäherung durch Gl. (2) angeben, wenn man dieses Volumen auf Normaltemperatur (0°C) bezieht:

$$V_s = (V'_B - V'_A) \frac{273}{273 + t'} - (V_B - V_A) \frac{273}{273 + t} \quad (2).$$

In dieser Gl. drückt V_A , V_B und t resp. das Volumen in Bürette A' und B' sowie die Temperatur um Gasbüretten (Zimmertemperatur!) beim Anfang des Versuches und V'_A , V'_B und t' (ebenfalls Zimmertemperatur!) die entsprechenden Werte bei einem bestimmten Zeitpunkt während des Versuches aus. Diese Gl. (2) ist aber, wie oben erwähnt, nur in erster Annäherung richtig, weil wir bei ihrer Ableitung den kleinen Unterschied des Volumens zwischen beiden Gefäßen A und B sowie das Volumen des in Gefäß A befindlichen Manganoxyds ausser Acht liessen. Die Korrektur gegen diese beiden Vernachlässigungen wird nun auf folgende Weise in Rechnung gebracht.

Erstens wird die Korrektur gegen den Unterschied des Volumens zwischen beiden Gefäßen A und B experimentell bestimmt. Zu diesem Zweck wird das Manganoxyd im Sorptionsgefäß A abgeleert und dann

(5) D.h. beim Augenblick, wo beide Hähne 1 und 2 geschlossen werden.

dieses Gefäss A sowie Vergleichsgefäss B beide gleich mit $2/3$ atmosphärischem Sauerstoffgas bei Zimmertemperatur T ausgefüllt. Wird nun die Temperatur des elektrischen Ofens O mit offen bleibendem Hahn 3 von Zimmertemperatur T bis auf eine bestimmte Temperatur T' erhöht, so wird ein Teil des in beiden Gefässen A und B befindlichen Gases wegen der Wärmeausdehnung aus diesen Gefässen A und B in beide Gasbüretten A' und B' ausgetrieben. Da aber die Volumen beider Gefässe A und B sowie ihrer Temperaturen miteinander nicht streng gleich sind, können die Volumen des Gases, das in beide Büretten A' und B' ausgetrieben worden ist, auch nicht immer miteinander gleich sein. Nimmt man deshalb an, dass das Volumen des Gases, das aus Sorptionsgefäss A in Bürette A' ausgetrieben wird, um ΔV_1 grösser als das des aus Vergleichsgefäss B in Bürette B' ausgetriebenen Gases ist, dann müssen wir diesen Unterschied ΔV_1 zu dem aus Gl. (2). ausgerechneten Volumen des absorbierten Gases V_s addieren:

$$V_s(\text{korr.}) = V_s + \Delta V_1 \quad (3).$$

In der Praxis haben wir in einem Vorversuch den Volumenunterschied ΔV_1 bei verschiedenen Ofentemperaturen T' gemessen und den ersteren gegen den Unterschied zwischen der betreffenden Temperatur T' und Zimmertemperatur T graphisch aufgetragen. Deshalb können wir beim Haupt- d.h. Sorptionsversuch die nötige Korrektur ΔV_1 bei einer bestimmten Ofentemperatur T' aus dieser Kurve ohne weiteres finden.⁽⁶⁾

Die zweite Korrektur ΔV_2 , die von dem durch Manganoxyd besetzten Volumen in Gefäss A herrührt, wird rechnerisch ermittelt.⁽⁷⁾ Bezeichnet man nämlich mit V_m das Volumen des zum Versuch benutzten Manganoxys, so wird das gleiche Volumen des Gases in Gefäss A durch dieses feste Adsorptionsmittel ausgesperrt. Deshalb wird eine grössere Menge Sauerstoffgas in Vergleichsgefäss B als in Sorptionsgefäss A angesammelt und dementsprechend müssen grössere Mengen Sauerstoffgas aus dem ersteren in Bürette B' als aus dem letzteren in Bürette A' ausgetrieben werden, wenn die Temperatur des Ofens von Zimmertemperatur T bis auf eine bestimmte Temperatur T' erhöht wird. Dieser Volumenunterschied ΔV_2 beträgt aber offensichtlich:

$$\Delta V_2 = V_m \left(\frac{273 + T'}{273 + T} - 1 \right) \frac{273}{273 + T} \quad (4),$$

wenn man ihn auf Normaltemperatur (0°C) bezieht und weiterhin die geringe Wärmeausdehnung des festen Adsorptionsmittels d.h. Manganoxys ausser Acht lässt. Da diese zweite Korrektur ΔV_2 offensichtlich

(6) In Wirklichkeit erweist sich diese Korrektur ΔV_1 wegen des fast gleich grossen Inhalts beider Gefässe A und B im allgemeinen als sehr gering.

(7) Bei der vorliegenden Versuchsanordnung erweist sich diese zweite Korrektur ΔV_2 viel grösser als die oben angegebene erste Korrektur ΔV_1 . Eventuell kann man auch die Apparatur von vorn herein so konstruieren, dass beide Korrekturen ΔV_1 und ΔV_2 sich gegeneinander möglichst vollständig kompensieren. Zu diesem Zweck muss offensichtlich Sorptionsgefäss A bis zu einem gewissen Grad grösser als Vergleichsgefäss B geblasen werden.

von V_s aus Gl. (2) abgezogen werden soll, ergibt sich als die endgültige Formel für das korrigierte Volumen V_2 (korr.) des absorbierten Gases die Gl.:

$$V_s(\text{korr.}) = V_s + \Delta V_1 - \Delta V_2 = \left\{ (V'_B - V'_A) \frac{273}{273 + t'} - (V_B - V_A) \frac{273}{273 + t} \right\} + \Delta V_{T'-T} - V_m \left(\frac{273 + T'}{273 + T} - 1 \right) \frac{273}{273 + T} \quad (5),$$

wo das Volumen $\Delta V_{T'-T}$ die graphisch ermittelte erste Korrektur ΔV_1 bei Ofentemperatur T' bedeutet (vgl. oben). Bei dieser Ausrechnung von V_s wird die Wärmeausdehnung des Gases, das in dem Kapillarenteile der Apparatur enthalten ist, wenig berücksichtigt, weil erstens die beiden Kapillarenteile zwischen A und A' sowie B und B' gegeneinander möglichst ähnlich konstruiert sind und zweitens die Temperatur um diese Teile (Zimmertemperatur!) während des Versuches fast konstant bleibt.

3. Sorptionsversuch I mit niedrigerem Oxyd des Mangans. Das in diesem Versuch verwendete Manganoxyd wird auf folgendem Weg hergestellt. Die wässrige Lösung von reinem Mangan-(II)-nitrat wird zunächst mit Ammoniaklösung versetzt und der dabei entstandene Niederschlag von Manganoxhydroxyhydrat, nachdem er mit heissem destilliertem Wasser wiederholt gewaschen worden ist, im Trockenschrank bei 120°C möglichst vollständig getrocknet. Reines Manganoxyd wird dann aus diesem getrockneten Niederschlag dadurch gewonnen, dass man ihn in einem Quarzrohr unter vermindertem Druck etwa fünf Stunden lang bis auf etwa 500°C erhitzt. Aus dem so hergestellten Oxyd wird nun 11.2 g in Sorptionsgefäß A eingewogen und die ganze Apparatur möglichst vollständig evakuiert. Während dieser Evakuierung wird die Temperatur des elektrischen Ofens O, in dem sich Sorptionsgefäß A befindet, zunächst bis auf etwa 800°C erhöht. Da aber bei dieser Temperatur eine minimale Entwicklung des Gases (höchstwahrscheinlich wegen der thermischen Dissoziation des Manganoxys) noch nach fünf Stunden bemerkbar ist, wird die Temperatur des Ofens bald bis hinunter auf 500°C herabgesetzt. Durch diese Herabsetzung der Ofentemperatur hört jetzt die Gasentwicklung vollkommen auf und so wird ein sehr kleiner Druck (kleiner als ein tausendstel mm Hg!) in der Apparatur erreicht. Hierauf wird nun der elektrische Ofen O sofort bis hinunter auf Zimmertemperatur abgekühlt und nachdem die ganze Apparatur mit Sauerstoffgas bis 2/3 atmosphärischem Druck ausgefüllt worden ist, wird mit dem Sorptionsversuch begonnen, indem man die Temperatur des elektrischen Ofens O stufenweise steigen lässt und bei jeder stationär bleibenden Temperatur das Volumen des absorbierten Gases bestimmt. Die dabei gewonnenen Versuchsergebnisse sind in der nebenstehenden Abb. 2 graphisch angegeben. In dieser Abb. wird nämlich das Volumen des Gases, das vom Anfang bis zu einem gewissen Zeitpunkt während des Versuches durch ein Gramm Manganoxyd absorbiert worden ist, sowie die Temperatur des elektrischen Ofens bei jedem Zeitpunkt gegen die Versuchsdauer eingezeichnet. Dabei gibt Kurve I und II die Abhängigkeit des Volumens des

absorbierten Gases und Kurve III die der Ofentemperatur von der Versuchsdauer wieder.⁽⁸⁾

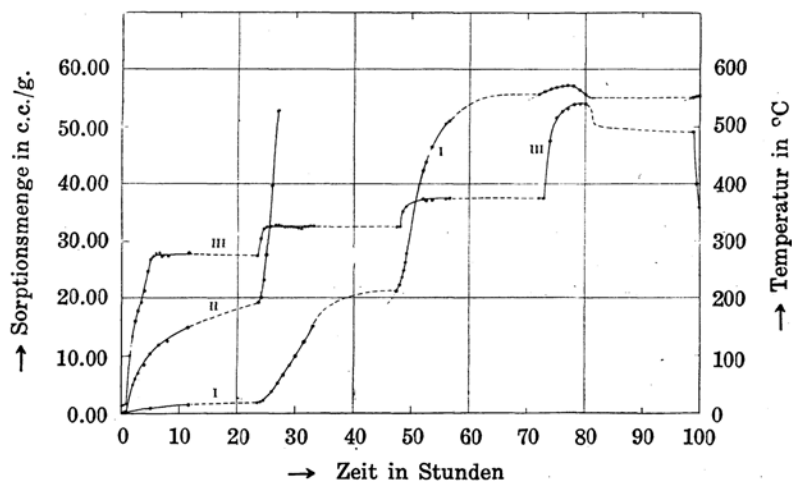


Abb. 2. Sörption des Sauerstoffgases durch niedrigeres Oxyd des Mangans.

- Kurve I. Zeitabhängigkeit der Sorptionsmenge.
- Kurve II. Zehnfache Vergrösserung von Kurve I.
- Kurve III. Zeitabhängigkeit der Ofentemperatur.

Wenn man die Form beider Kurven I (bzw. II) und III bei jedem entsprechenden Zeitpunkt auf der Abszisse vergleicht, wird ersichtlich, dass die Sorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs bei Zimmertemperatur fast unmessbar klein und auch bei 275°C. noch sehr gering ist. Sie beträgt nämlich bei Zimmertemperatur (unter 2/3 atmosphärischem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur gemessen) nur 0.04 c.c. pro Stunde pro g. Manganoxyd und bei 275°C. in derselben Einheit gemessen nur noch 0.1 c.c. pro Stunde. Wenn aber die Temperatur des Manganoxys bis auf 325°C. erhöht wird, nimmt die Sorptionsgeschwindigkeit ziemlich plötzlich zu. Sie beträgt z.B. bei dieser letzten Temperatur in derselben Einheit wie bei den oben genannten beiden Temperaturen gemessen ca. 1.5 c.c. pro Stunde pro g. Manganoxyd, d.h. sogar fünfzehnmal so gross wie bei 275°C. Deshalb darf wohl geschlossen werden, dass die merkliche Sorption des Sauerstoffgases durch Manganoxyd erst zwischen diesen beiden Temperaturen d.h. zwischen 275°C. und 325°C. eintritt. Von diesem Temperaturbereich an nimmt die Sorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur im steigenden Grade zu. Sie ist z.B. bei 360°C., wo der Gehalt des benutzten Manganoxys an Sauerstoff schon sehr gross sein muss, noch so gross wie 5 c.c. pro Stunde pro g. Manganoxyd. Diese Zunahme der absorbierten Menge des Gases mit

(8) Die punktierten Teile auf jeder Kurve in vorliegender Abb. 2 sowie in weiter unten gezeigter Abb. 3 entsprechen solchen Zeiten während der Versuche, wo die ganze Apparatur ohne Druckregulierung (aber bei fast konstant bleibender Temperatur) über Nacht stehen gelassen wurde.

steigender Temperatur dauert bis auf etwa 530°C. Aber wenn die Temperatur des Manganoxys diese letzte Temperatur überschreitet, tritt ziemlich plötzlich die Desorption des Sauerstoffs auf und ein Teil des bisher von Manganoxyd aufgenommenen Sauerstoffgases wird daraus abgeben, wie man dies aus der absteigenden Form der Kurve I in Abb. 2 bei diesem Temperaturbereich ersieht. Das so desorbierte Sauerstoffgas kann aber doch wieder vom Manganoxyd langsam aber untrüglich absorbiert werden, wenn die Temperatur des letzteren bis zu etwa 400°C. herabgesetzt wird. Weiter findet man, dass diese Abgabe und Aufnahme des Sauerstoffgases an demselben Manganoxyd beliebig oft wiederholt beobachtet werden kann, lässt man die Temperatur des letzteren nur abwechselnd ab- und aufsteigen.

Aus diesen Versuchsergebnissen wird ohne weiteres ersichtlich, dass die maximale Menge des Sauerstoffs, der unter den benutzten Versuchsbedingungen durch das Manganoxyd absorbiert wird, aus dem Volumen des Sauerstoffs sich leicht errechnen lässt, der vom Beginn des Versuches d.h. von Zimmertemperatur bis zur oben angegebenen maximalen Temperatur d.h. bis zu 530°C. von der benutzten Menge des Manganoxys aufgenommen wird. Dies entspricht etwa einem O-Atom pro vier Mn-Atom. Andererseits wird durch die chemische Analyse gefunden, dass dieses den Sauerstoff bis zur maximalen Grenze absorbierte Manganoxyd etwa die Zusammensetzung von $\text{MnO}_{1.6}$ bis $\text{MnO}_{1.7}$ besitzt. Aus diesen beiden Ergebnissen folgt deshalb, dass die Zusammensetzung des Präparats von Manganoxyd, das noch kein Sauerstoff absorbiert, d.h. direkt nach der Herstellung aus Manganoxxyhydrat, der Formel $\text{MnO}_{1.4}$ nahe steht, d.h. Mangan-(III)-oxyd entsprechen muss. Da aber zur Herstellung dieses Oxyds, wie schon oben erwähnt, Mangan-(II)-nitrat verwendet wurde, muss geschlossen werden, dass Mn^{II} während des Prozesses zur Bereitung des Oxyds grösstenteils bis zu Mn^{III} oxydiert wird.

4. Sorptionsversuch II mit höherem Oxyd des Mangans. Aus vorhergehendem Versuch I wird gefunden, dass Mangan-(III)-oxyd Mn_2O_3 unter den benutzten Versuchsbedingungen durch die Sorption des Sauerstoffs mindestens bis zu $\text{MnO}_{1.6}$ bis $\text{MnO}_{1.7}$ d.h. nahe bis zu Mangandioxyd MnO_2 oxydiert wird. In vorliegendem Versuch II wird deshalb dieses höchste oxydierte Manganoxyd von vorn herein im Sorptionsgefäss bereitet und das Verhalten dieses Oxyds in $2/3$ atmosphärischem Sauerstoffgas bei allmählich steigender Temperatur beobachtet. Zu diesem Zweck wird zunächst 5.7 g. Manganoxyd, das frisch aus Oxyhydrat bereitet worden ist, in Sorptionsgefäss A eingewogen und unter gleichzeitiger Ausfüllung der Apparatur mit $2/3$ atmosphärischem Sauerstoff bei 400°C. so lange erhitzt, bis kein Sauerstoffgas mehr von dem Manganoxyd aufgenommen wird. Danach wird der Sorptionsversuch, nachdem die ganze Apparatur einmal wieder bis zu Zimmertemperatur abgekühlt worden ist, auf ganz ähnliche Weise wie bei Versuch I angefangen, indem die Sorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffgases unter konstantem $2/3$ atmosphärischem Druck aber bei möglichst langsam steigender Temperatur gemessen wird. Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden ebenfalls graphisch in Abb. 3 angegeben, wo Kurve I die Ab-

hängigkeit der adsorbierten Menge des Sauerstoffs und Kurve II die der Ofentemperatur von der Versuchsdauer wiedergibt.

Wenn man die Form beider Kurve I und II in Abb. 3 auf gleiche Weise wie in Abb. 2 bei jedem entsprechenden Zeitpunkt untereinander vergleicht, wird gefunden, dass das benutzte höhere Oxyd des Mangans ebenso wie das in vorhergehendem Versuch I benutzte niedrigere Oxyd eine kleine Menge Sauerstoff aufnimmt, lässt man die Temperatur des elektrischen Ofens allmählich steigen. Aber diese Sorption des Sauerstoffgases dauert dieses Mal nicht so lang. Wird nämlich die Ofentemperatur auf oberhalb von etwa 350°C. gesteigert, so tritt ziemlich plötzlich die Desorption des Sauerstoffs auf und ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur heftig zu. Sie beträgt z.B. bei 500°C. sogar 0.4 c.c. pro Stunde pro g. Manganoxyd. Wenn man jedoch die Temperatur des Manganoxys wieder bis zu etwa 400°C. herabsinken lässt, dann tritt abermals eine geringe Absorption des Sauerstoffs auf, wie die aufsteigende Form des rechten Endes der Kurve I zeigt. Wir können deshalb auch in vorliegendem Versuch II mit höherem Oxyd des Mangans ebenso wie in vorhergehendem Versuch I mit niedrigerem Oxyd die reversible Absorption und Desorption des Sauerstoff an einem und demselben Manganoxyd bei höheren Temperaturen beobachten. Über die Bedeutung dieser Erscheinung für die katalytische Austauschreaktion der O-Atome an der Oberfläche des Manganoxys soll in folgendem II. Teil gesprochen werden.

Herrn Prof. T. Titani möchte ich für sein warmes Interesse an dieser Arbeit ergebenst danken. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung), die durch Gewährung des Stipendiums die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht haben, bin ich auch zu grossem Dank verpflichtet.

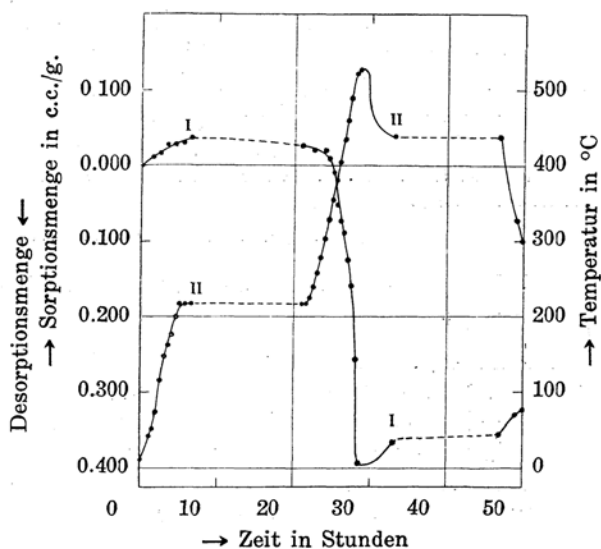


Abb. 3. Sorption des Sauerstoffgases durch höheres Oxyd des Mangans.

Kurve I. Zeitabhängigkeit der Sorptionsmenge.

Kurve II. Zeitabhängigkeit der Ofentemperatur.