

## Neue Ergebnisse des Ameisensäuredampf-Zerfalls an Cu-Phtalocyanin

New Results about Decomposition of Formic Acid by Cu-Phtalocyanine

D. HANKEL, H. G. VON FREYBERG und A. DOIWA

Institut für Anorganische Chemie der J.W.Goethe-Universität, Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. 27 b, 204 [1972]; eingegangen am 15. November 1971)

Anknüpfend an frühere Untersuchungen<sup>1-4</sup> wurde der Zerfall des Dampfes wasserfreier Ameisensäure an Cu-Phtalocyanin gemessen. Die verwendete Apparatur arbeitet nach der statischen Methode, von bekannten<sup>5, 6, 4</sup> unterscheidet sie sich durch folgende Verbesserungen:

1. Zur Vermeidung von Einflüssen des Hg-Dampfes auf die Katalysatoreigenschaften erfolgt die Druckmessung mit Hilfe eines Bodenstein-Quarzspiralmeters. Der Vergleichsdruck wird mittels eines Kathetometers an einem senkrecht stehenden Quecksilbermanometer abgelesen. Der Ameisensäuredampf kommt nicht mit Quecksilber in Berührung.

2. Durch Verwendung von Kapillaren<sup>4</sup> wurde das aus dem Ofen herausragende Totvolumen auf 2,4% des gesamten Zersetzungsvolumens verringert.

3. Die Temperatur des Reaktionsraums wird durch einen elektronischen Zweipunktregler auf  $\pm 0,9^\circ\text{C}$  konstant gehalten.

Die Präparation der Katalysatoren erfolgte in beschriebener Weise<sup>3</sup>. Röntgenbeugungsdiagramme<sup>7</sup> und IR-Aufnahmen<sup>8</sup> sicherten, daß die so erhaltene  $\beta$ -Modifikation<sup>4</sup> weder durch  $\alpha$ -Modifikation noch durch metallfreies Phtalocyanin verunreinigt war. Katalysator Nr. 1 bestand aus bis zu 15 mm langen Nadeln,

Katalysator Nr. 2 aus feingestoßenem Produkt. Beim Zerkleinern entstehende geringe Anteile der  $\alpha$ -Modifikation wandeln sich beim Tempern unter Hochvakuum oberhalb  $300^\circ\text{C}$  wieder um<sup>8, 9</sup>. Eine größere Zahl von Meßreihen zeigte hinsichtlich der Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) und des Häufigkeitsfaktors ( $A$ ) keinen Unterschied zwischen Erst-, Zweit- und Drittmessungen. Lediglich die Halbwertszeiten sind bei Erstmessungen meist länger. Die Arrhenius-Geraden wurden berechnet nach dem Programm P-KLQU/O (Dr. W. PENN, Deutsches Recheninstitut Darmstadt) auf einem Großrechner (IBM 7094). Sorgfältige statistische Auswertungen liefern Standardfehler von 4,85% für Katalysator Nr. 1 und unabhängig davon 4,81% für Katalysator Nr. 2. Davon betragen die apparativen Größtfehler weniger als 50 Prozent. Die Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren der einzelnen Meßreihen gehören der CREMER-Regel<sup>10</sup>. Auswertung jeweils aller Meßpunkte (i. e. Halbwertsdruck und zugehörige reziproke absolute Temperatur) aus allen Meßreihen eines Katalysators liefert folgende Ergebnisse:

Katalysator Nr.	$E_A$ (kcal/Mol)	$\lg A$	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]
1	$6,00 \pm 0,29_1$	$2,220 \pm 0,118$	230—310
2	$16,58 \pm 0,79_7$	$6,219 \pm 0,314$	270—300

Diese Ergebnisse unterscheiden sich wesentlich von den früheren Untersuchungen<sup>1-4</sup>. Die geringere Aktivierungsenergie am Katalysator Nr. 1 läßt sich durch den Kompensationseffekt<sup>10</sup> deuten, da die Oberfläche<sup>3, 11</sup> wesentlich kleiner ist. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der RIENÄCKERSchen Theorie der aktiven Flächen<sup>12</sup> und im Gegensatz zur TAYLORSchen der aktiven Zentren<sup>13</sup>. Die Untersuchungen werden fortgeführt. Wir werden noch ausführlich berichten.

Sonderdruckanforderungen an H. G. VON FREYBERG, Chemische Institute, Anorgan. Chem. d. Univ., D-6000 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 7—9.

<sup>1</sup> H. ROSSWURM u. A. DOIWA, Naturwissenschaften **52**, 159 [1965].

<sup>2</sup> W. HANKE, Naturwissenschaften **52**, 475 [1965].

<sup>3</sup> H. ROSSWURM, R. HAEVECKER u. A. DOIWA, Z. anorg. allg. Chem. **350**, 1 [1967].

<sup>4</sup> W. HANKE, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 121 [1966].

<sup>5</sup> G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 358 [1936].

<sup>6</sup> H. ROSSWURM, Dissertation, Frankfurt/M. 1963.

<sup>7</sup> MOSER u. THOMAS, Amer. chem. Soc., Monograph Series, S. 25 (1963).

<sup>8</sup> A. N. SIDORRO u. I. P. KOTLYAR, Optics and Spectroscopiya **11**, 93 [1961].

<sup>9</sup> H. R. SCHWEIZER, Künstl. org. Farbst., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1964.

<sup>10</sup> E. CREMER, Advances Catalysis **7**, 75 [1955].

<sup>11</sup> W. HANKE, Z. anorg. allg. Chem. **347**, 71 [1966].

<sup>12</sup> G. RIENÄCKER, Z. Chem. **3**, 121 [1963].

<sup>13</sup> H. S. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. [London] **108**, 105 [1925].