

nannten Tabelle nicht berücksichtigt. Diese Ergebnisse wurden von Aston in einer besonderen Zusammenstellung übersichtlich dargestellt. Aston führt hier, um ein Maß für die losere oder festere Beziehung der Kerne zu erhalten, den Begriff des Packungsanteils (Packing fraction) ein. Als Packungsanteil versteht Aston die Abweichung von der Ganzzahligkeit pro Wasserstoffkern in der betreffenden Atomart, bezogen auf Sauerstoff = 16,000. Die Richtigkeit der Prout- aus Wasserstoffatomen, ist dabei also vorausgesetzt.

schen Hypothese, die gedachte Entstehung aller Atome
Tab. 3.

Tabelle der Einzel-Atomgewichte, berechnet aus dem experimentell ermittelten Packungsanteil.

| Atom | Packungs- anteil $\times 10^4$ | Masse O = 16 | Atom | Packungs- anteil $\times 10^4$ | Masse O = 16 |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------|
| H | $77,8 \pm 1,5$ | 1,00778 | Cl ³⁵ | $-4,8 \pm 1,5$ | 34,983 |
| He | $5,4 \pm 1$ | 4,00216 | Ar ³⁶ | $-6,6 \pm 1,5$ | 35,976 |
| Li ⁶ | $20,0 \pm 3$ | $6,012^{1)}$ | Cl ³⁷ | $-5,0 \pm 1,5$ | 36,980 |
| Li ⁷ | $17,0 \pm 3$ | $7,012^{1)}$ | Ar ⁴⁰ | $-7,2 \pm 1$ | 39,971 |
| B ¹⁰ | $13,5 \pm 1,5$ | 10,0135 | As | $-8,8 \pm 1,5$ | 74,934 |
| B ¹¹ | $10,0 \pm 1,5$ | 11,0110 | Kr ⁷⁸ | $-9,4 \pm 2$ | 77,926 |
| C | $3,0 \pm 1$ | 12,0036 | Br ⁷⁹ | $-9,0 \pm 1,5$ | 78,929 |
| N | $5,7 \pm 2$ | 14,008 | Kr ⁸⁰ | $-9,1 \pm 2$ | 79,926 |
| O | 0,0 | 16,0000 | Kr ⁸¹ | $-8,6 \pm 1,5$ | 80,926 |
| F | $0,0 \pm 1$ | 19,0000 | Kr ⁸² | $-8,8 \pm 1,5$ | 81,927 |
| Ne ²⁰ | $0,2 \pm 1$ | 20,0004 | Kr ⁸³ | $-8,7 \pm 1,5$ | 82,927 |
| Ne ²² | $(2,2?)$ | 22,0048 | Kr ⁸⁴ | $-8,5 \pm 1,5$ | 83,928 |
| P | $-5,6 \pm 1,5$ | 30,9825 | Kr ⁸⁶ | $-8,2 \pm 1,5$ | 85,929 |
| Zinn (11 Isotope) | | | J | $-5,3 \pm 2$ | 126,932 |
| Xenon (9 Isotope) | | | Sn ¹²⁰ | $-7,3 \pm 2$ | 119,912 |
| Quecksilber (6 Isotope) | | | Xe ¹³⁴ | $-5,3 \pm 2$ | 138,929 |
| | | | Hg ²⁰⁰ | $+0,8 \pm 2$ | 200,016 |

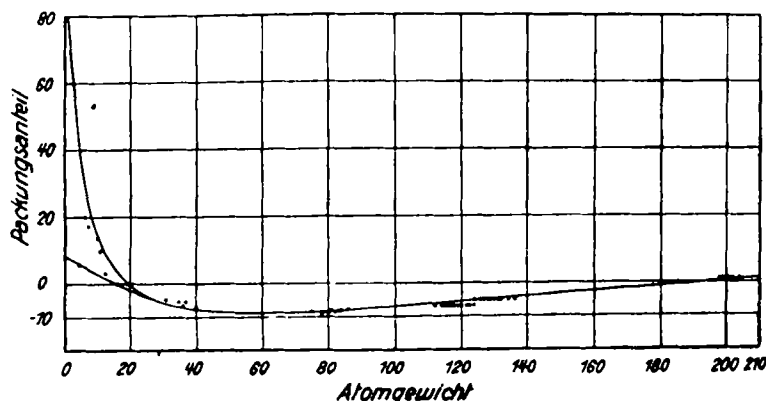
¹⁾ Die Werte beim Lithium stammen von Costa. (Siehe J. L. Costa, Ann. Phys. [10] 4, 425 [1925]; Aston, l. c., S. 509.)

Im Sinne dieser Aston'schen Definition besitzt das Wasserstoffatom mit seinem genauen Atomgewicht von 1,00778 einen Packungsanteil von 0,00778 oder gleich $77,8 \cdot 10^{-4}$. Der Packungsanteil aller übrigen untersuchten Atomarten ist wesentlich kleiner, beim Sauerstoff definitionsgemäß gleich Null. Das Bor mit seinem praktischen Atomgewicht von 10,82 besteht aus den Atomarten Bor₁₀ und Bor₁₁. Das genaue Atomgewicht von Bor₁₀ ist nun nicht gleich 10,000, sondern gleich 10,0135. Der Packungsanteil pro Wasserstoffkern in diesem Boratom ist also gleich $\frac{0,0135}{10} = 13,5 \cdot 10^{-4}$.

Beim Bor₁₁ scheint der Packungsanteil etwas kleiner zu sein. Das Atomgewicht von Bor₁₁ ist gleich

11,0110; der Packungsanteil also gleich $\frac{0,0110}{11} = 10,0 \cdot 10^{-4}$.

In der Tabelle 3 sind die von Aston gemessenen Packungsanteile für eine Anzahl von Atomarten und die sich daraus ergebenden Atomgewichte wiedergegeben; Abb. 3 zeigt die Ergebnisse in Kurvenform. Man sieht, wie der Packungsanteil vom Wasserstoff ab schnell sinkt; bei Lithium und Bor ist er noch recht merklich; er ist



Abhängigkeit des Packungsanteils vom Atomgewicht.

Abb. 3.

sehr klein beim Helium und äußerst klein beim Kohlenstoff. Vom Phosphor ab wird er sogar negativ, um allmählich wieder anzusteigen. Man muß wohl aus diesen Zahlen schließen, daß das Atomgewicht des aus einer einzigen Atomart bestehenden Heliums nicht, wie früher angenommen wurde, 4,00 ist, sondern (in Übereinstimmung mit den neuesten Atomgewichtsbestimmungen von Baxter und Starkwerther) etwas größer, nämlich 4,002; das des Kohlenstoffs nicht 12,00, sondern 12,0036. Man kann aus diesen Zahlen schließen, daß bei der gedachten Entstehung von $O = 16$ aus 4 He auch noch geringer Massendefekt eintritt, der zwar lange nicht so groß ist wie der bei der gedachten Bildung des Heliums aus Wasserstoff, der aber doch genügt, die Stabilität des O-Atoms, wie sie sich aus Rutherford's und Chadwick's Atomzertrümmerungsversuchen ergibt, zu verstehen.

Sicher sind die Untersuchungen über die isotope Zusammensetzung unserer chemischen Elemente und die erst jetzt in den Kreis der genauen Meßbarkeit gebrachten Bestimmungen der Einzelatomgewichte der Elementenbestandteile ein aussichtsreicher Weg, die noch so sehr im Dunkel liegenden Fragen des Aufbaus der Atomkerne um ein großes Stück weiterzubringen. [A. 55.]

Neuere Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse.

Von Dr. WALTER FRANKENBURGER.

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

(Eingeg. am 26. Febr. 1928.)

Inhalt und Einteilung des Berichtes.

Der folgende Bericht soll im wesentlichen diejenigen wissenschaftlichen Arbeiten der drei letzten Jahre behandeln, welche Einblicke in das Wesen der katalytischen Vorgänge an Grenzflächen vermitteln. Rein empirisch ausgeführte Untersuchungen mußten daher unberücksichtigt bleiben, so wichtig sie auch vielfach in allgemein chemischer und technischer Beziehung sind. — Trotz dieser Beschränkung ist die Fülle der einschlägigen Arbeiten noch so groß, daß nur das Wichtigste berücksichtigt werden konnte. Bei der Sichtung und Ordnung des literarischen Materials wurde Ref. aufs beste von

Herrn Dr. F. Dürr unterstützt, dem auch an dieser Stelle hierfür herzlichst gedankt sei.

Die Fragen, welche bei einer Entwirrung der katalytischen Prozesse zu lösen sind, sind zahlreich und bieten verschiedene Angriffsflächen; dementsprechend beziehen sich auch die den einzelnen Untersuchungen zugrunde liegenden Fragestellungen oftmals auf Teilprobleme, wobei je nach der individuellen Einstellung der Forscher der Gesichtswinkel sich ändert, unter dem die Probleme betrachtet werden.

Die Einteilung des Berichtes ist auf Grund dieser inhaltlichen und gedanklichen Verschiedenheiten der

Arbeiten erfolgt. An erster Stelle sind die Betrachtungen behandelt, welche unter Verzicht auf die Erklärung einzelner Fälle aufzuzeigen suchen, auf welche Weise Katalysen, d. h. Auslösungen und Beschleunigungen von normalerweise „gehemmten“ Reaktionen ganz allgemein zustande kommen. Im darauffolgenden Teil werden die Arbeiten aufgezählt, in welchen die Natur der „Zwischengebilde“^{a)} erörtert wird, die gemäß den heute fast durchweg herrschenden Anschauungen den Ablauf katalytischer Reaktionen entscheidend beeinflussen. Die Einzelabschnitte dieses Kapitels betreffen Untersuchungen über die Beziehungen, welche Art und Bildung jener Zwischengebilde und damit die katalytische Wirksamkeit mit der chemischen Natur und Oberflächenstruktur des Katalysators sowie den an ihm erfolgenden Adsorptionserscheinungen verknüpfen; hierbei werden die neueren Ansichten über das Vorhandensein „aktiver Zentren“ an den Kontaktoberflächen behandelt. Im Anschluß hieran werden einzelne auf die Reaktionskinetik katalytischer Prozesse gerichtete Untersuchungen besprochen und einige Sonderfälle geschildert, in welchen spezielle Vorstellungen über das Wesen der bei einzelnen katalytischen Umsetzungen entstehenden Zwischengebilde entwickelt und experimentell gestützt werden. Ein letzter Abschnitt behandelt die Einblicke in katalytische Vorgänge, die sich von anderen Arbeitsgebieten her öffnen.

Allgemeine Betrachtungen statistischer und energetischer Natur über das Zustandekommen von Katalysen.

Eine ganz allgemeine Deutung der so verschiedenartigen katalytischen Vorgänge kann naturgemäß keine ins Spezielle gehenden Vorstellungen liefern; daher beschränken sich die entsprechenden Arbeiten auf universelle Betrachtungen statistischer oder energetischer Natur über den Mechanismus des Reaktionsablaufs. Die Möglichkeiten chemischen Umsatzes, d. h. die erreichbaren Gleichgewichte, sind durch die thermodynamischen Gesetze vorgezeichnet, deren Krönung der Nernstsche Wärmesatz darstellt^{b)}. Hingegen sagt die Thermodynamik nichts darüber aus, ob und wie rasch sich diese Gleichgewichte einstellen und welchem Endzustand unter den theoretisch überhaupt möglichen — z. B. bei Umsetzungen organischer Verbindungen — ein gegebenes Reaktionsgemisch zustrebt^{c)}. Die Erfahrungstatsache, daß ein im thermodynamischen Sinn instabiles System beliebig lang existenzfähig sein kann, wird darauf zurückgeführt, daß gewisse Hemmungen dem in der Richtung eines Abfalls der freien Energie erfolgenden Reaktionsgeschehen entgegenstehen. Da aber Reaktionsgelegenheiten, nämlich gegenseitige Zusammenstöße der Moleküle, gemäß der kinetischen Gastheorie stets im reichsten Maße auftreten, so muß diese Hemmung in den Mole-

külen selbst zu suchen sein^{d)}. Arrhenius hat als erster darauf hingewiesen^{e)}, daß mit zunehmender Temperatur die Geschwindigkeit einer gegebenen Reaktion normalerweise nach der gleichen Gesetzmäßigkeit anwächst, nach der gemäß dem Maxwell'schen Energieverteilungsgesetz in einem polymolekularen System diejenigen Moleküle sich vermehren, welche ein „Übermaß“ von Energie über einen bestimmten Schwellenwert hinaus besitzen. Dieser aus dem Temperatur-Koeffizienten der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeit erchenbare Schwellenwert liegt gewöhnlich weit über dem „mittleren Energiegehalt“ der Moleküle bei normalen Temperaturen. Die Proportionalität zwischen dem Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Vermehrung jener besonders energiereichen Moleküle mit steigender Temperatur wurde von Arrhenius so gedeutet, daß eben nur die letzteren reaktionsfähig oder „aktiv“, alle energieärmeren Moleküle aber indifferent sind. Da somit jener Energieüberschuß zur Überwindung der in den Einzelmolekülen liegenden Hemmungen dient, wird er als „Aktivierungswärme“ bezeichnet^{f)}. Somit lassen sich die Geschwindigkeiten zahlreicher chemischer Reaktionen aus den „Stoßzahlen“ der kinetischen Gastheorie und der Energieverteilung unter den Einzelmolekülen in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung ableiten^{g, h, i)}; unklar ist nur noch — besonders bei der Deutung der Geschwindigkeit monomolekularer Gasreaktionen — der Mechanismus, nach dem die genügend rasche Nachbildung der durch den Reaktionsablauf ständig verschwindenden „aktiven Moleküle“ erfolgt. Wir wollen hier auf die verschiedenartigen Ansätze zur Lösung dieses Problems nicht näher eingehen, sondern nur erwähnen, daß einerseits „mechanische“ Theorien die genügend rasche Wiedereinstellung der Maxwell'schen Energieverteilung auf Übertragung von Bewegungs-, unter Umständen auch Schwingungs- und Rotationsenergie^{j-k)} zwischen gegenseitig zusammen-

^{a)} M. Trautz, Ztschr. Elektrochem. 15, 692 [1919].

^{b)} F. K. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme 1925, 203 (Verlag Vieweg u. Sohn).

^{c)} S. Arrhenius, Ztschr. physikal. Chem. 4, 226 [1888]; experimentelle Bestätigung vgl. z. B. M. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. 29, 295 [1899], sowie sub 6.

^{d)} Mechanischer Vergleich: Eine vibrierende, hoch gelegene Rinne, die mit Steinchen gefüllt ist. Die Thermodynamik sagt nur aus, daß der Fall der Steinchen zum Boden freiwillig erfolgen kann, nichts aber über die Zahl der fallenden Steinchen in der Zeiteinheit (Reaktionsgeschwindigkeit); diese hängt von der Tiefe der Rinne (Hemmungen) und Heftigkeit der Vibration (Temperatur) ab. Der Energiehub über die Rinnenkante hinweg entspricht der Aktivierungswärme.

^{e)} Vgl. z. B. C. N. Hinshelwood: Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems 1926, 127 (Oxford).

^{f)} N. Zelinsky u. Pawlow, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1249 [1923]; 57, 669 [1924].

^{g)} N. Zelinsky u. A. Balandin, Ztschr. physikal. Chem. 126, 267 [1927].

^{h)} A. Marcelin, Ann. Physique (9) 3, 120, 185 [1915]; Compt. rend. Acad. Sciences 161, 158 [1914]. Krüger, s. K. Jellinek, Physikal. Chem. der homogenen u. heterogenen Gasreaktionen (S. Hirzel, Leipzig 1913, 725). Rice, Rep. Brit. Assoc. 1915, 397. Trautz, Ztschr. Elektrochem. 15, 692 [1909].

ⁱ⁾ F. K. Herzfeld, Ann. Physik 59, 635 [1919]; Ztschr. Physik 8, 132 [1922].

^{j)} E. K. Rideal, Philos. Magazine 40, 461 [1920]. Fowler u. Rideal, Proceed. Roy. Soc., London (A) 113, 570 [1927].

^{k)} S. Dushman, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 397 [1921]. Vgl. auch Lindemann, Trans. Faraday Soc. 17, 598 [1922].

^{l)} M. Polanyi, Ztschr. Physik 1, 337 [1920]; 2, 80 [1923].

^{a)} Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei bereits hier betont, daß der Ausdruck „Zwischengebilde“ in diesem ganzen Bericht das durch spezifische Affinitätskräfte bewirkte Zusammentreten von Molekülen bezeichnen soll und so über den engeren Begriff stöchiometrischer Verbindungen hinaus für alle Anlagerungen der Reaktionspartner am Katalysator gebraucht wird, bei denen die Reaktionsfähigkeit des angelagerten Stoffes Veränderungen erleidet.

^{b)} Vgl. z. B. W. Nernst: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes (Verl. W. Knapp, Halle 1918).

^{c)} A. Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 13 B [1926].

stoßenden Molekülen zurückführen, andererseits „Strahlungstheorien“ die Nachbildung der reaktionsfähigen Moleküle mit Absorption der Temperaturstrahlung durch das Reaktionsgemisch, also gleichsam durch photochemische Prozesse, erklären¹⁸⁻²²). Endlich vermuten einige Forscher, daß Energieübertragungen mittels noch unbekannter Wechselbeziehungen zwischen Materie und Energie erfolgen^{23, 24}); die dahin zielenden Überlegungen sind vielleicht mit Folgerungen aus der Schrödingerschen Wellenmechanik in Zusammenhang zu bringen. Die erwähnten Theorien werden sowohl für den Ablauf unkatalysierter als auch im homogenen System erfolgreicher katalytischer Reaktionen oftmals diskutiert; sowohl die theoretische Betrachtung^{24, 25}) als auch die experimentelle Prüfung²⁶⁻²⁹) geben aber der Strahlungstheorie wenig Wahrscheinlichkeit und sprechen mehr zugunsten eines mechanischen Ablaufs der Aktivierungsvorgänge, wobei vielleicht eine kettenartige „Überpflanzung“³⁰⁻³⁵) der Aktivierungsenergie von den reagierenden zu den noch unaktivierten Molekülen eine wesentliche Rolle spielen dürfte.

Den Erscheinungen der heterogenen Katalyse hat man bisher ganz allgemein und gewissermaßen als selbstverständlich mechanische Deutungen zugrunde gelegt, da hier eine aus der Annahme der Strahlungstheorie folgende „Fernwirkung“ des Katalysators auf das

Reaktionsgemisch durch Aussendung einer spezifisch aktivierenden Strahlung doch zu sehr mit den Erfahrungstatsachen im Widerspruch steht. Die in neuerer Zeit entwickelten Anschauungen führen die Wirkungsweise der Katalysatoren fast ausschließlich auf eine Begünstigung und Spezifizierung der Aktivierungsvorgänge zurück. F. K. Herzfeld gibt im Anschluß an Berechnungen über die Geschwindigkeit unkatalysierter Reaktionen eine Theorie der katalytischen Prozesse³⁶); hierbei geht er von der Voraussetzung aus, daß die durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten „aktiven“ Moleküle sowohl bei unkatalysierten als auch bei katalysierten Umsetzungen in der gleichen Form vorliegen, d. h. daß bei einer bestimmten Reaktion — auch in Gegenwart eines Katalysators — in summa stets die gleiche Aktivierungswärme benötigt ist (ist z. B. die intermediäre Bildung von Atomen Vorbedingung zum Ablauf des Prozesses, so ist stets, auch im katalysierten System, die ganze Dissoziationsenergie aufzuwenden). Während nun der nach jener Voraussetzung für das Zustandekommen der Reaktion unerläßliche Energiehub im unkatalysierten System auf einmal zu leisten ist, ermöglicht der Katalysator nach Herzfeld eine Aufteilung dieses Energiehubs in Einzelbeträge, indem er unter Aufnahme eines ersten Teilbetrages eine endotherme Zwischenverbindung mit den zu aktivierenden Molekülen bildet, aus der unter Aufnahme des zweiten Teilbetrags die aktive Form der letzteren unter Zurücklassung des unveränderten Katalysators entsteht. Aus statistischen Gründen ist die mehrfache Konzentrierung kleiner Energiebeträge ungemein viel häufiger als die einmalige Leistung eines großen Energiehubs, und so läßt sich die katalytische Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit³⁷) bzw. die Auflösung von sonst unendlich langsam verlaufenden Reaktionen erklären³⁸). Die meisten übrigen, in letzter Zeit entwickelten Anschauungen über Katalyse sprechen sich nun implizite, abweichend von Herzfeld, nicht für eine Identität der in summa zu leistenden Aktivierungswärme mit und ohne Katalysator, vielmehr für eine Herabsetzung dieser Größe durch die Gegenwart des letzteren aus^{39, 40}). Diese Ansicht wurzelt in dem Gedanken, daß nicht der zugeführte Energiebetrag, sondern die Bloßlegung bestimmter empfindlicher Stellen in den reagierenden Molekülen für die Schaffung reaktionsfähiger Formen und die Herbeiführung charakteristischer Reaktionen Vorbedingung ist⁴¹). Bei der unspezifischen, eine bevorzugte Aktivierung einzelner Molekülbindungen ausschließenden Energiezufuhr im unkatalysierten System wird die Aktivierungswärme gewöhnlich unnötig groß sein, da auch

¹⁸) C. N. Hinshelwood, *Proceed. Roy. Soc., London* (A) 113, 230 [1926]; *Chem. Reviews* 3, 227 [1920]. Lindemann u. Hinshelwood, *Proceed. Roy. Soc., London* (A) 113, 230 [1927]; 114, 84 [1927].

¹⁹) G. M. Schwab u. E. Pietsch, *Ztschr. physikal. Chem.* 121, 189 [1926].

²⁰) Carlton-Sutton, *Philos. Magazine* (7) 1, 606 [1926].

²¹) Garner, ebenda (6) 49, 463 [1925]. Vgl. auch H. Mark u. Mitarbeiter, demnächst erscheinende Publikation in der *Ztschr. Elektrochem.* 1928.

²²) M. Trautz, *Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem.* 4, 160 [1906]; *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 102, 81 [1918].

²³) W. McLewis, *Journ. chem. Soc. London* 105, 2380 [1914]; 109, 796 [1916]; 111, 457 [1917]; 113, 471 [1918]; *Philos. Magazine* 39, 26 [1920].

²⁴) G. Perrin, *Ann. Physique* (9) 11, 5 [1919]; *Trans. Faraday Soc.* 17, 546 [1922].

²⁵) G. N. Lewis u. D. F. Smith, *Journ. Amer. chem. Soc.* 47, 1508 [1925].

²⁶) R. C. Tolman, *Ebenda* 42, 2506 [1920]; 47, 1524, 2652 [1925]; *Journ. Franklin Inst.* 203, 811 [1927].

²⁷) M. Polanyi, *Ztschr. Physik* 3, 31 [1920]; *Ztschr. Elektrochem.* 26, 49, 228 [1920].

²⁸) J. A. Christiansen, *Proceed. Cambridge philos. Soc.* 23, 438 [1926].

²⁹) J. Langmuir, *Journ. Amer. chem. Soc.* 42, 2190 [1920].

³⁰) F. Daniels u. E. Johnston, *Journ. chem. Soc. London* 43, 72 [1921].

³¹) H. A. Taylor, *Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 577 [1926].

³²) Kröger, *Ztschr. physikal. Chem.* 117, 387 [1925].

³³) J. E. Mayer, *Journ. Amer. chem. Soc.* 49, 8083 [1927].

³⁴) M. Polanyi, *Ztschr. Physik* 1, 337 [1920]; 2, 90 [1920]; 3, 31 [1920].

³⁵) J. A. Christiansen, *Ztschr. physikal. Chem.* 103, 91 [1923]; *Proceed. Cambridge philos. Soc.* 23, 438 [1926].

³⁶) J. A. Christiansen u. H. A. Kramers, ebenda 104, 451 [1923].

³⁷) H. L. J. Bäckström, *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.* 6 (15) 1 u. (16) 1. [1927].

³⁸) H. L. J. Bäckström, *Journ. Amer. chem. Soc.* 49, 1460 [1927].

³⁹) W. Frankenburger, *Ztschr. Elektrochem.* 32, 481 [1928].

³⁶) F. K. Herzfeld, *Ztschr. physikal. Chem.* 98, 161 [1921].

c) Mechanischer Vergleich: Dem Katalysator entspricht eine in der geschilderten Schüttelrinne angebrachte Leiste: Die Zahl der Steinchen, welche bei gegebener Vibration auf diese Leiste und von ihr über die Rinnenkante hinweg zu Boden fällt, ist viel größer als die Zahl der Steinchen, die beim Fehlen der Leiste dies tun.

d) Die Ostwaldsche Definition der Katalyse als einer Beschleunigung äußerst langsamer Reaktionen entspricht zwar den thermodynamischen Forderungen einer Nichtverschiebung der Gleichgewichte durch die Katalyse, ist aber insofern nicht ganz genügend, als sie der „Auslösung“ sonst überhaupt nicht erzielbarer, vor allem spezifisch gelenkter Reaktionen keine Rechnung trägt.

³⁷) Vgl. auch schon bei A. Horstmann, *Graham-Ottos Lehrb. d. Chem., 2. Abt., Theoret. Chem.* 1885, 358 ff. (Verlag F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig).

für das Reaktionsgeschehen belanglose Freiheitsgrade in den Molekülen angeregt werden und außerdem die Notwendigkeit einer zeitlichen Beständigkeit der „aktiven Formen“ die Zuführung von Dissoziationsenergien und ähnlichen großen Energiebeträgen erfordert. Demgegenüber ermöglicht die Schaffung von Zwischengebildeten mit dem Katalysator — oftmals sogar unter Wärmeabgabe — die zeitlich beständige Lockerung gewisser Bindungen des reagierenden Moleküls auf Kosten einer verstärkten Bindung seiner einzelnen Teile an der Kontaksubstanz^{e)}. Je nach der Natur des Katalysators und seinen Affinitätsbeziehungen zum Substrat können verschiedenartige Bindungen gelockert werden, was die bekannte „Reaktionslenkung“ durch gewisse Katalysatoren²⁾ erklärt¹⁾.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine weitere, zur Deutung der heterogenen Katalyse herangezogene Überlegung erwähnt: Die Wahrscheinlichkeit eines Abtransports der Reaktionswärme beim Zusammenstoß reaktionsfähiger Atome bzw. Moleküle im Gasraum ist infolge des quantenhaften Charakters der Elementarprozesse außerordentlich gering, so daß trotz Reaktionsfähigkeit der Stoßpartner gewöhnlich keine chemische Vereinigung erfolgen wird; an der Oberfläche fester Körper ist hingegen eine Ableitung der freiwerdenden Wärme und daher Bildung der Reaktionsprodukte möglich^{3a)–41)}. Diese Ansicht kann natürlich die spezifischen Einflüsse der Kontaksubstanz nicht erklären, ist aber wohl bei einer generellen Zusammenstellung mit zu berücksichtigen.

Entstehung von Zwischengebildeten aus Katalysator und Substrat.

Allgemeine Anschauungen.

Das wesentliche Ergebnis jener aus allgemeinen und molekularstatistischen Betrachtungen des Reaktionsgeschehens abgeleiteten Überlegungen ist somit der Schluß, daß Reaktionsbeschleunigung und Reaktionslenkung auf Herabsetzung der Aktivierungswärme und Zustandekommen intermediärer Gebilde aus Katalysator und Substrat beruhen, wobei diese Gebilde durch die Bloßlegung gewisser reaktionsfähiger Stellen der Moleküle charakterisiert sind. Bekräftigt wird nun diese Anschauung dadurch, daß auch die Mehrzahl derjenigen Forscher, welche vorwiegend den Chemismus der katalytischen Prozesse studieren, zu dem gleichen Ergebnis, allerdings in variiertem Ausdrucksweise, kommt. Definiert man nämlich die „Zwischengebilde“ im obigen Sinn ganz allgemein als durch Affinitätsbeziehungen zwischen Katalysator und Substrat geschaffene Systeme, so verschwindet der oft in recht einseitiger Weise betonte Gegensatz zwischen der Richtung, welche sich für

die Bildung stöchiometrisch formulierbarer Verbindungen im engeren Sinn ausspricht, und jener, die das Auftreten einer durch Nebenvalezen, Restaffinitäten, spezifische Adsorptionskräfte usw. verursachten Verzerrung der am Katalysator angelagerten Moleküle als Charakteristikum der Zwischenglieder des Reaktionslaufs hervorhebt. Die Tatsache, daß eben wegen der Forderung eines raschen weiteren Umsatzes (d. h. unter Erforderung einer relativ niedrigen Aktivierungswärme) die Zwischenkomplexe relativ instabil sein müssen, und die — wie wir im weiteren sehen werden — durch verschiedene Kriterien belegte Feststellung, daß sie sich normalerweise nur in vereinzelt kleinen Bezirken der Kontaktoberfläche zu bilden vermögen, erklärt die Schwierigkeit, diese Gebilde als chemisch scharf definierte Substanzen zu isolieren, und läßt auch erkennen, daß zwischen ihnen und der Anlagerung „verzerrter Moleküle“ infolge spezifischer, durch chemische Kräfte bewirkter Adsorption am Katalysator überhaupt keine scharfe Grenze zu ziehen ist. Es erscheint notwendig, dies ganz besonders hervorzuheben, da auch heute noch oft der Unterschied zwischen einer „chemischen“ Zwischenverbindungs- und einer „physikalischen“ Adsorptionstheorie gemacht wird. Bei Einzelvorgängen, die auf der Affinitätswirkung chemischer Gebilde beruhen, ist aber diese gedankliche Trennung insofern gezwungen, als es ja mehr eine Frage der persönlichen Einstellung und Gewöhnung ist, ob man derartige Vorgänge mit aus der Sprache der Chemie oder derjenigen der Atomphysik überkommenen Ausdrücken beschreibt. Jene scharfe Entgegensetzung scheint historisch sich damit zu erklären, daß früher zwei tatsächlich gegensätzliche theoretische Richtungen rein physikalische Vorgänge (verdichtende Adsorption nach Faraday) einerseits, rein chemische Prozesse (Bildung von größeren Mengen isolierbarer, chemisch leicht zu beschreibender Zwischenverbindungen) andererseits als bestimmende Faktoren der heterogenen Katalyse bezeichnet haben; inzwischen haben sich aber, gezwungen durch die experimentellen Tatsachen, sowohl die physikalische, als auch die chemische Theorie so modifiziert, daß jene Unterscheidung heute nicht mehr berechtigt ist.

Wichtig erscheint uns das Gemeinsame der verschiedenen Anschauungen: die Annahme einer durch chemische Affinitätskräfte bewirkten Teilnahme des Katalysators am Reaktionsgeschehen und die Auflösung des letzteren in Teilvorgänge^{g)}, unter denen die an der Kontaksubstanz sich abspielenden für die Beschleunigung und Lenkung der Reaktion maßgebend sind. Die zusammenfassenden Darstellungen, die von berufenen Kennern der katalytischen Vorgänge in den letzten Jahren gegeben worden sind, ordnen sich zwanglos unter dieses Prinzip.

So geht aus den Referaten von S. K. Tweedy⁴²⁾, H. S. Taylor⁴³⁾ und E. E. Reid⁴⁴⁾ über eine Fülle katalytischer Untersuchungen hervor, daß diese sich am besten mit der Beteiligung des Katalysators am Reaktionsgeschehen deuten lassen. Die gleiche Folgerung zieht A. Mittasch⁴⁵⁾ aus einer umfangreichen Übersicht über katalytisches, auch für die Technik hoch-

e) Mechanischer Vergleich: Die Schüttelrinne hat zwischen ihrer tiefsten Linie und der Rinnenkante Öffnungen, durch welche die Steinchen bei geringerer Hebung hindurchfallen können (Erniedrigung der Aktivierungswärme); sie fallen in eine zweite Rinne mit niedriger Kante und über diese zu Boden (Zwischengebilde, das mit niedriger Aktivierungswärme ins Endprodukt übergeht).

1) In dieser Beziehung gleichen gewisse katalytische Reaktionen den photochemischen, bei denen ebenfalls infolge spezifischer Strahlungsabsorption die Aktivierung „einzeln Stellen“ der Moleküle erfolgen kann.

3a) F. K. Herzfeld, Ztschr. Physik 8, 102 [1912]; Ztschr. Elektrochem. 25, 301 [1919].

3b) M. Polanyi u. E. Wigner, Ztschr. Physik 33, 429 [1925].

40) M. Born u. J. Franck, Ann. Physique 76, 225 [1925].

41) Cofman-Nicoresti, Pharmac. Journ. 115, 845 [1925].

g) Gewöhnlich wird von vornherein diesen Teilvorgängen ein insgesamt rascherer Ablauf zugeschrieben als der unkatalysierten Reaktion; die molekularkinetische und statistische Begründung hierfür haben wir im vorhergehenden Abschnitt behandelt.

42) S. K. Tweedy, Journ. Soc. chem. Ind. 45, 157 [1926].

43) H. S. Taylor, Journ. physical Chem. 28, 897 [1924]; 30, 145 [1926].

44) E. E. Reid, ebenda 31, 1121 [1927].

bedeutsames Tatsachenmaterial, wobei er ausdrücklich betont, daß, um allen Fällen gerecht zu werden, die sich ausbildenden Zwischenstufen der Reaktion nicht immer als stöchiometrische, beständige „Verbindungen“, sondern oft auch im weiteren Sinn als chemisch bedingte Anlagerungssysteme zu betrachten sind. P. Sabatier⁴⁵⁾ stellt seine für die Hydrierungsreaktionen grundlegenden katalytischen Arbeiten unter dem Gesichtspunkt einer Bildung stöchiometrischer Verbindungen zwischen Katalysator und Wasserstoff dar. Die Unzulänglichkeit einer Annahme von Zwischenverbindungen im engeren Sinn betont Böeseken⁴⁶⁾, der ähnlich wie andere Autoren eine „Verzerrung“ (dislocation) der am Katalysator angelagerten Moleküle nebst Veränderungen ihrer Bindungen für ausschlaggebend erklärt. R. Willstätter⁴⁷⁾ hebt in einem zusammenfassenden Vortrag die Analogien zwischen organischen Fermenten und spezifisch wirkenden anorganischen Katalysatoren hervor und spricht sich in dem Sinne aus, daß alle enger gefaßten Theorien nicht imstande seien, das unermessliche Tatsachengebiet der Katalyse zu erfassen: wenn auch Theorien einer Affinitätsbeeinflussung ohne Bildung intermediärer beständiger Verbindungen nach Art der Böesekenschen für die Erklärung vieler katalytischer Erscheinungen von Nutzen seien, so schlossen sie doch nicht die Fruchtbarkeit einer Annahme von definierbaren Zwischenverbindungen aus, zumal sich die letztere auf dem Gebiet der Enzymchemie vorzüglich bewährt habe. Rosenmund hat zusammen mit seinen Mitarbeitern in einer Reihe von Arbeiten⁴⁸⁾ gezeigt, daß eine beträchtliche Zahl katalytischer Reaktionen organischer Substanzen sich am besten mit der Hypothese einer Bildung von „Komplexen“ aus Katalysator und Substrat in Einklang bringen läßt. Zelinsky⁴⁹⁾ legt Gewicht auf die allgemeinere Definition der Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Substrat, indem er als Hauptimpuls zur katalytischen Einwirkung Veränderungen des dynamischen Zustandes der Moleküle des Substrats am Katalysator bezeichnet. — Im Anschluß an J. Langmuirs⁵⁰⁾ Ansicht, daß eine monomolekulare, am Katalysator haftende Adsorptionsschicht Reaktionsraum für die ausschlaggebenden katalytischen Vorgänge ist, heben H. S. Taylor⁵¹⁾ und A. Mittasch⁵²⁾ hervor, daß die spezifisch katalytischen Effekte mit rein physikalischer, lediglich in Verdichtung des adsorbierten Stoffs am Adsorbens bestehender Adsorption nicht zu erklären seien, sondern das Vorhandensein spezifischer chemischer Affinitätskräfte zwischen beiden erforderten. Denselben Gedanken vertritt, auf Kennzeichen jener „spezifischen“ Adsorption verweisend, K. Rideal⁵³⁾. Nach Meresh-

kowskis⁵⁴⁾ Ansicht sollen am Katalysator Valenzänderungen der reagierenden Substanzen eintreten, Moureu und Dufraisse⁵⁵⁾ äußern Anschauungen über die, katalytischen Oxydationsbeschleunigungen und -verzögerungen zugrunde liegenden Umsetzungen an der Kontaksubstanz. J. Alexander⁵⁶⁾ entwickelt nähere Vorstellungen über das Wechselspiel der Affinitätskräfte in der katalytischen Grenzfläche. G. Matignon⁵⁷⁾ spricht von vorübergehender Bindung der reagierenden Substanzen am Katalysator, F. Fischer⁵⁸⁾ nimmt intermediäre Bildung von Carbiden bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂ an metallischen Kontakten an. Bone und Andrew⁵⁹⁾ bezeichnen Bildung von Oberflächenschichten von aktivierten Gasen als Grundphänomenen katalytischer Verbrennungen, v. Kiss⁶⁰⁾ bespricht die Anschauungen über Änderungen der Valenzelektronenbahnen in den „katalysierten“ Molekülen; Seymour⁶¹⁾ nimmt bei einer Besprechung katalytischer technischer Verfahren einen vermittelnden Standpunkt zwischen „chemischen“ und „physikalischen“ Anschauungen über die Natur der Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Substrat ein.

Im Anschluß an diese, aus neuerer Zeit stammenden Betrachtungen sei daran erinnert, daß G. Bredig zusammen mit seinen Mitarbeitern schon vor einer Reihe von Jahren in zahlreichen Untersuchungen⁶²⁾ nachgewiesen hat, daß zwischen der katalytischen Wirkung gewisser anorganischer Substanzen, vor allem kolloider Metalle und derjenigen von Fermenten eine enge Analogie besteht, sowohl was die Spezifität ihrer Wirkungsweise und die Vergiftungsphänomene als auch den allem Anschein nach über Zwischenverbindungen erfolgenden Reaktionsablauf betrifft.

Zusammenhang zwischen chemischer Natur und spezifischer Wirkungsweise der Katalysatoren.

Somit besteht darüber eine gewisse Übereinstimmung, daß durch das Zusammenwirken chemischer Affinitäten bzw. der atomaren Kraftfelder von Katalysator und Substrat die erhöhte und spezifizierte Reaktionsfähigkeit zustande kommt; auf die Frage aber, weshalb gerade bestimmte Substanzen bestimmte Reaktionen katalysieren, kann man bisher nur ganz vage Antwort geben. Dieses für den Praktiker brennendste Problem wird daher am besten noch auf dem Wege reiner Empirik, allenfalls unter Beachtung gewisser Eigentümlichkeiten der einzelnen Kontaksubstanzen in Angriff genommen. Dazu kommt noch die fast ausschließlich bei der Schaffung und Entwicklung technischer katalytischer Verfahren (B. A. S. F.) gewonnene Erkenntnis⁶³⁾, daß individuelle, weit über

⁴⁵⁾ P. Sabatier, *Ind. engin. Chem.* 18, 1005 [1926].

⁴⁶⁾ J. Böeseken, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 45, 458 [1926]; 46, 574 [1927].

⁴⁷⁾ R. Willstätter, *Naturwiss.* 15, 585 [1927]; *Vereinig. v. Freunden d. Techn. Hochschule Darmstadt*, Heft 9 [1927].

⁴⁸⁾ Vgl. z. B. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 54, 425, 638, 1092, 2033, 2038, 2885 [1921]; 55, 2274 [1922]; 56, 609, 1481, 1950, 2258, 2262 [1923]; 58, 2054 [1925].

⁴⁹⁾ N. Zelinsky, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 58, 2755 [1925].

⁵⁰⁾ J. Langmuir, *Proceed. Roy. Soc., London (A)* 108, 105 [1925]; *Journ. Amer. chem. Soc.* 40, 1361 [1918]. Vgl. auch F. Haber, *Journ. Franklin Inst.* 199, 437 [1925]. Carver, *Journ. Amer. chem. Soc.* 45, 63 [1923]. Paneth u. Vorwerk, *Ztschr. physikal. Chem.* 101, 445, 480 [1922].

⁵¹⁾ K. Rideal, *Deuxième Cons. Solvay* 454 [1926]. H. S. Taylor u. K. Rideal, *Catalysis in Theory and Practice* (2. Aufl. 1926).

⁵²⁾ Mereshkowski, *Bull. Soc. chim. France* (4) 39, 41 [1926].

⁵³⁾ Moureu u. Dufraisse, *Chem. Reviews* 3, 113 [1926]; *Compt. rend. Acad. Sciences* 183, 685 [1927]; 185, 1545 [1927].

⁵⁴⁾ J. Alexander, *Science* 65, 62 [1927].

⁵⁵⁾ G. Matignon, *Cuir techn.* 19, 79.

⁵⁶⁾ F. Fischer, *Brennstoff-Chem.* 8, 1 [1927].

⁵⁷⁾ Andrew u. Bone, *Proceed. Roy. Soc., London (A)* 109, 459 [1925]; 110, 16 [1926].

⁵⁸⁾ v. Kiss, *Chem. Weekbl.* 24, 466 [1927].

⁵⁹⁾ Seymour, *Ind. Chemists chem. Manufacturer* 2, 226 [1926].

⁶⁰⁾ G. Bredig u. Mitarbeiter, *Ztschr. physikal. Chem.* 31, 258 [1899]; 37, 323, 448 [1901]; 66, 162 [1906]; 70, 34 [1910]; 81, 385 [1913]; *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 37, 798 [1904]. G. Bredig u. K. Fajans, *ebenda* 41, 752 [1908].

⁶¹⁾ Vgl. Angaben sub 5).

Additivitätseffekte hinausgehende Steigerungen der katalytischen Stoffwirkung durch Zugabe von Zusatzstoffen, sogenannten „Aktivatoren“^{h)}, zur Grundsubstanz zu erzielen sind.

Die hervorragende Wirkung solcher „Mischkatalysatoren“ wurde z. B. an den Katalysatoren der Ammoniaksynthese ($\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$)²⁾, der Ammoniakoxydation (Eisenoxyd + Wismutoxyd)²⁾, der Methanolsynthese ($\text{ZnO} + \text{Zusätze}$)²⁾ und der Kohlenoxyd-oxydation (Mn-, Cu-, Co-, Ag-oxyde)⁸⁰⁻⁸²⁾ festgestellt und erwiesen, daß sowohl Beschleunigung als auch Lenkung der Reaktionen durch Art und Menge der Zusätze weitgehend modifiziert wird. Wissenschaftliche Untersuchungen haben diese Feststellungen über die hervorstechenden Eigenschaften von Mischkatalysatoren bekräftigt und erheblich vermehrt⁸³⁻⁷⁸⁾. Aber nicht nur die Zugabe fester Substanzen zum Kontaktstoff wirkt in diesem Sinne, auch Gase können durch Zumischung zum Reaktionssystem, sei es auf dem Weg eines teilweisen Umsatzes, sei es auf dem von Adsorptions- oder Lösungsvorgängen, mit dem Katalysator besonders wirksame Kombinationen ergeben. Hierher gehören auch die bekannten Untersuchungen über den aktivierenden Einfluß von Sauerstoff auf Pt als Hydrierungskontakt⁷⁹⁻⁸⁵⁾, die Studien über Wirkung einer Vorbehand-

lung metallischer Kontakte mit H_2 und O_2 auf ihre Aktivität bei der katalytischen Knallgasvereinigung und CO-Oxydation⁸⁶⁻⁹⁴⁾, die Feststellungen über die Begünstigung der H_2S -Oxydation bei Beladung des Katalysators (aktive Kohle) mit NH_3 ⁹⁵⁾, sowie die Angaben über erhebliche Verschiebungen der Aktivität von Platinkontakten für die Ammoniakzerersetzung je nach ihrer Vorbehandlung mit reduzierenden oder oxydierenden Gasen⁹⁶⁾. Es ist möglich, daß in einzelnen der zitierten Fälle der Einfluß der Gasbeladung teilweise auch auf eine Entgiftung der Kontaktoberfläche von sie „blockierenden“ Stoffen zurückgeführt werden kann⁹⁷⁻¹⁰¹⁾; auch scheint die Wirkungsweise mancher Aktivatoren sich darauf zu gründen, daß sie in noch näher zu beschreibender Weise lediglich die katalytische Aktivität des Grundmaterials (z. B. des Eisens beim Ammoniak-Kontakt) auf ein Optimum steigern und konservieren^{87, 102, 103)}; bei einer erheblichen Zahl von Mischkontakten wird aber zweifellos ein Zusammenwirken der Affinitätskräfte ihrer Einzelkomponenten stattfinden. Dies macht sich z. B. in der Weise bemerkbar, daß „aktivierte“ Kontakte den Ablauf andersartiger Reaktionen als ihre reinen Komponenten in Gang setzen: entsprechende Feststellungen wurden am sauerstoffbeladenen Platin für die Naphthalinhydrierung¹⁰⁴⁾, am Ni-Mo-Kontakt für die NH_3 -Synthese²⁾, am eisenhaltigen Zinkoxyd für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus CO/H_2 -Gemischen²⁾ gemacht. Die gegenseitige Überlagerung der atomaren Kraftfelder bei diesen Mischkontakten wirkt sich in so spezifischer Weise aus, daß R. Willstätter⁴⁷⁾ im Hinblick darauf den Satz prägte: „Gemische können die Natur neuer chemischer Verbindungen haben.“

Wie wir sehen, führt dies zu einer gewaltigen Verbreiterung des ohnehin schon so umfangreichen Gebiets der katalytischen Stoffwirkungen und stellt denjenigen, der nach Zusammenhängen zwischen chemischer Zusammensetzung und Wirksamkeit der Katalysatoren

h) Der von der B. A. S. F. erstmalig eingeführte Ausdruck „Aktivator“ soll hier Verwendung finden, da uns die Gefahr einer Verwechslung mit „Aktivierungswärme“ oder „aktiven Zentren“ nur gering erscheint. In manchen deutschen Abhandlungen wird noch der von der angelsächsischen Literatur aus den englischen und amerikanischen Patenten der B. A. S. F. übernommene Ausdruck „Promotor“ verwendet. (Vgl. z. B. Engl. Pat. 19 249 [1910] der B. A. S. F.)

⁶⁰⁾ Sosmann u. Hostetter, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 807 [1916].

⁶¹⁾ Whitsell u. Frazer, ebenda 45, 2848 [1923].

⁶²⁾ A. Benton, ebenda 45, 887, 900 [1923].

⁶³⁾ Rosenmund u. Joithe, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 265 [1925].

⁶⁴⁾ Medsforth, Journ. chem. Soc. London 123, 1452 [1923].

⁶⁵⁾ Russell u. Taylor, Journ. physical Chem. 29, 1325 [1925].

⁶⁶⁾ Ipatiew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 44, 1695 [1912].

⁶⁷⁾ Hurst u. Rideal, Journ. chem. Soc. London 125, 685, 694 [1924].

⁶⁸⁾ Tuly u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 306 [1925].

⁶⁹⁾ Bray u. Doss, ebenda 48, 2060 [1926].

⁷⁰⁾ Quartaroli, Gazz. chim. Ital. 55, 252, 619 [1925]; 57, 234 [1927].

⁷¹⁾ Rideal u. Wright, Journ. chem. Soc. London 127, 1347, 1813 [1926].

⁷²⁾ Chirnoaga, ebenda 127, 1693 [1926].

⁷³⁾ Sabalitschka u. Moses, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 786 [1927].

⁷⁴⁾ V. N. Morris u. L. H. Reyerson, Journ. physical Chem. 31, 1220, 1332 [1927].

⁷⁵⁾ Larson u. Brooks, Ind. engin. Chem. 18, 1305 [1926].

⁷⁶⁾ Almquist u. Crittenden, ebenda 18, 1307 [1926].

⁷⁷⁾ W. W. Scott u. W. D. Leech, ebenda 19, 170 [1927].

⁷⁸⁾ A. C. Robertson, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2072 [1926]; 49, 1630 [1927].

⁷⁹⁾ R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 113 [1921]; R. Willstätter u. D. Jaquet, ebenda 51, 767 [1918].

⁸⁰⁾ E. Waldschmidt-Leitz u. F. Seitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 563 [1925].

⁸¹⁾ R. Kuhn, Naturwiss. 13, 169 [1925].

⁸²⁾ Adams u. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1047 [1925].

⁸³⁾ Pierce, ebenda 47, 1098 [1925].

⁸⁴⁾ Kern u. Shriner, ebenda 47, 1147 [1925].

⁸⁵⁾ Boswell u. Bayloy, Journ. physical Chem. 29, 11 [1925].

⁸⁶⁾ Remy u. Gönningen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 279; 149, 283 [1925].

⁸⁷⁾ Remy, ebenda 149, 296 [1925]; 157, 329 [1926].

⁸⁸⁾ D. L. Chapman, Proceed. Roy. Soc., London (A) 107, 92 [1925].

⁸⁹⁾ A. Bone, ebenda (A) 110, 16; 112, 474 [1926].

⁹⁰⁾ K. A. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2353 [1921]; 55, 36, 573, 1265 [1922]; 56, 1166 [1923]; 57, 1969 [1924].

⁹¹⁾ E. Spitalsky u. M. Kagan, ebenda 59, 2900 [1926].

⁹²⁾ Kohlschütter u. Noll, Ztschr. Elektrochem. 18, 419 [1912].

⁹³⁾ Koller, Physical Rev. 17, 231 [1921].

⁹⁴⁾ Lauch, Ann. Physique 74, 55 [1924].

⁹⁵⁾ D. R. P. 303 862 u. 338 829 (Leverkusen).

⁹⁶⁾ L. Andrussow, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 538 [1927].

⁹⁷⁾ M. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. 46, 725 [1903]; Liebigs Ann. 440, 119, 177 [1924].

⁹⁸⁾ P. Kelber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1701 [1921]; 57, 136, 142 [1924].

⁹⁹⁾ A. Skita, ebenda 55, 139 [1922].

¹⁰⁰⁾ Gall u. Manchot, ebenda 58, 482 [1925].

¹⁰¹⁾ Käß, Ztschr. physikal. Chem. 115, 224 [1925].

¹⁰²⁾ H. S. Taylor, Journ. physical Chem. 28, 915 (1924).

¹⁰³⁾ Wyckoff u. Crittenden, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2866 [1925].

¹⁰⁴⁾ R. Willstätter u. F. Seitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1388 [1923].

forscht, vor die vielfältigsten Probleme. Wäre es möglich, die Natur der Zwischenreaktionen und der dabei entstehenden Gebilde in allen Fällen zweifelsfrei festzustellen, so könnten vielleicht — ähnlich wie in der anorganischen und organischen Chemie — auf Grund beschreibenden Materials Schlüsse mannigfacher Art auf die Katalysierung erwünschter Reaktionen gezogen werden; die Unsicherheit über die Natur der Zwischengebilde und der Umstand, daß jede neue Reaktion sowie jede Änderung in der Zusammensetzung der Katalysatorsubstanz die Einführung von, in ihrer Auswirkung auf die chemischen Affinitätsverhältnisse noch unbekannten Faktoren mit sich bringt, läßt aber — abgesehen von Einzelfällen¹⁰⁷⁾ — die theoretische und praktische Verwertbarkeit einer solchen „beschreibenden Chemie der Grenzflächen“ nur gering erscheinen.

Eine befriedigende Klärung und Beherrschung der katalytischen Effekte kann wohl nur auf dem Weg exakter quantitativer Kenntnisse über die Gesetzmäßigkeit und gegenseitige Beeinflussung der atomaren Kraftfelder von Katalysator und Substrat erzielt werden. Dazu dürfte aber trotz der vielversprechenden Ansätze der neueren Atomphysik und Quantenmechanik noch viele Arbeit zu leisten sein; ist man doch noch nicht imstande, mit Hilfe jener Ansätze die Gesetzmäßigkeiten der normalen Molekülbildung und „einfachen“ chemischen Reaktionen widerspruchlos abzuleiten. Es fehlt zwar nicht an Anhaltspunkten dafür, daß bestimmte atomare Eigenschaften typischer Kontaktsubstanzen (niedriges Atomvolumen¹⁰⁸⁾, wechselnde Besetzung der äußersten Elektronenbahnen¹⁰⁹⁾ sowie „Defekte“ in denselben [M- und N-Defekte¹⁰⁷⁾, leichte Vertauschbarkeit der Valenz- und Untergruppenelektronen¹⁰⁸⁾, Kompliziertheit der Spektren¹⁰⁹⁾) mit der besonderen Eignung dieser Substanzen als Reaktionsbeschleuniger zusammenhängen, jedoch können, eben wegen der noch geringen Einzelkenntnisse auf diesem, Atomphysik und Chemie vereinigenden Gebiet, jene zweifellos nicht zufälligen Beziehungen noch nicht weiter ausgebaut werden; u. U. werden in einigen Fällen magnetische und röntgenographische Untersuchungen diese Anschauungen experimentell belegen¹¹⁰⁾ und weiter entwickeln helfen^{111, 112, 113)}.

Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und spezifischer Wirksamkeit der Katalysatoren („aktive Zentren“).

Während somit die Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Aktivität der Kontaktsubstanzen noch recht dunkel sind, haben Untersuchungen der letzten Jahre ein anderes Gebiet, nämlich das der verschiedenartigen Wirkung chemisch identischer, jedoch verschieden hergestellter Katalysatoren, etwas durchsichtiger gestaltet. Daß die katalytische Wirksamkeit metallischer und nicht-metallischer Substanzen¹¹³⁾ stets in hohem Maße von ihrer Bildungsweise abhängt, ist schon lange

bekannt; neuere Feststellungen^{114–122)} ergänzen dieses Tatsachenmaterial. Das gemeinsame, aus diesen Beobachtungen hervorgehende Prinzip läßt sich etwa so formulieren: Die katalytische Aktivität eines gegebenen Stoffes läßt sich dadurch steigern, daß er unter Bedingungen hergestellt wird, die ihm ein möglichst geringes Maß von „Stabilität“ⁱ⁾ verleihen. So gelingt es z. B. durch Fällungen unter rascher Ausscheidung eines möglichst unvollkommen auskristallisierenden Niederschlags (Al_2O_3 , ThO_2 usw.) sowie durch, bei möglichst tiefer Temperatur und damit niedriger „Rekristallisationsgeschwindigkeit“ ausgeführte Zersetzungs- oder Reduktionsprozesse (Cu, Ni, Fe usw.), Formen der Kontaktsubstanzen zu erhalten, die den unter gegensätzlichen Bedingungen (langsame Kristallreifung, Tempern, elektrolytische Abscheidung) gewonnenen an katalytischer Aktivität enorm überlegen sind. F. Haber^{122a)} hat für verschiedene Fällungsprozesse die Faktoren („Häufungsgeschwindigkeit, Ordnungsgeschwindigkeit“) aufgezeigt, welche die Feinstruktur der entstehenden Niederschläge maßgebend beeinflussen. Normalerweise entstehen unter den genannten günstigen Bedingungen sehr disperse Gebilde von großer Oberflächenentwicklung, weshalb jene Effekte oft auf rein quantitative Oberflächenunterschiede der Einzelpräparate zurückgeführt wurden. In letzter Zeit wurde diese Ansicht nun auf Grund einer Reihe experimenteller Befunde dahin gehend erweitert, daß Oberflächenvermehrung allein die Erscheinungen nicht genügend erklärt, vielmehr die Schaffung kleiner Mengen qualitativ vom Hauptmaterial verschiedener, chemisch und katalytisch „aktiverer“ Formen als wichtigster Faktor zu betrachten ist. So zeigen Versuche mit Präparaten besonders großer Oberflächenentwicklung^{108, 123, 124)}, daß aus letzterer im allgemeinen¹²⁵⁾ noch keine bündigen Schlüsse auf die katalytische Aktivität zu ziehen sind, vielmehr erweisen vergleichende Feststellungen (z. B. an Kupferkontakten^{122, 126)}) daß diese beiden Eigenschaften sich keineswegs proportional verändern müssen. Entscheidend wird die „Güte“ eines Kontaktes durch seine mit der Herstellungsmethode veränderliche Struktur beeinflusst.

¹¹³⁾ Levi, Atti R. Acad. Lincei (Roma), Rend. 2, 419 [1925].

¹¹⁴⁾ Palmer u. Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 106, 250 [1924].

¹¹⁵⁾ Adkins u. Nissen, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 809 [1923]; 46, 130 [1924].

¹¹⁶⁾ Galecki, Bull. Acad. polonaise, A. 1925, 93, 111.

¹¹⁷⁾ Hara, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. (A) 9, 405 [1926].

¹¹⁸⁾ Komatsu u. Kurata, ebenda 8, 35, 147 [1925].

¹¹⁹⁾ Komatsu u. Masumoto, ebenda 9, 15 [1926].

¹²⁰⁾ Adkins u. Lazier, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2291 [1924].

¹²¹⁾ Pease u. Purdum, ebenda 47, 1435 [1925].

¹²²⁾ F. H. Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 110, 283 [1926].

i) Wir wählen hier diesen allgemeinen Ausdruck, obwohl er der Tatsache nicht gerecht wird, daß gewisse Zusatzstoffe die erhaltenen instabilen Formen und damit auch die Kontaktsubstanz erheblich zu konservieren vermögen.

^{122a)} F. Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1717 [1922].

¹²³⁾ Gauger, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2278 [1925].

¹²⁴⁾ G. Bredig u. R. Allolio, Ztschr. physikal. Chem. 126, 41 [1927].

¹²⁵⁾ Levi u. Haardt, Gazz. chim. Ital. 56, 424 [1926]; Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. 3, 91, 215 [1926].

¹²⁶⁾ F. H. Constable, Nature 118, 730 [1926]; Journ. chem. Soc. London 129, 1578 [1927].

¹⁰⁷⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. 118, 193 [1925].

¹⁰⁸⁾ Russell, Nature 117, 47 [1927].

¹⁰⁹⁾ V. M. Goldschmidt, Ztschr. techn. Physik 8, 264 [1927].

¹¹⁰⁾ R. Swinne, Ztschr. Elektrochem. 31, 417 [1925].

¹¹¹⁾ C. Bosch, ebenda 29, 361 [1923].

¹¹²⁾ Baudisch u. Welo, Chem.-Ztg. 49, 661 [1925]; Journ. biol. Chemistry 65, 215 [1925]; Naturwiss. 14, 1005 [1926].

¹¹³⁾ Person, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 57, 189 [1925].

¹¹⁴⁾ Pissarschewski, Journ. chim. Ukraine 1, 1 [1925].

Diese strukturelle, für die chemische und katalytische Reaktionsfähigkeit bestimmende Eigentümlichkeit wird nun so gedeutet, daß ein geringer, in einem besonderen Zustand der Instabilität befindlicher Bruchteil der Gesamtsubstanz in Form katalytisch besonders wirksamer „aktiver Stellen“ (Aktivitätszentren) in der Grenzfläche auftritt. Schon Loew¹²⁷⁾ hat in etwas naiver Form angenommen, daß an den Kanten und Ecken der Kontaksubstanzen die auftreffenden Moleküle „zerbrochen“ würden; J. Langmuir¹²⁸⁾ nimmt Diskontinuitäten der Kontaktoberfläche an, die durch verschiedene gegenseitige Abstände zwischen den Atomen der Grenzfläche verursacht sind. Besonders nachdrücklich und auf reiches Material sich stützend¹²⁹⁾ hat H. S. Taylor in letzter Zeit die Hypothese der „aktiven Punkte“ verfochten und vervollkommen^{129, 130, 131)}. Die meisten Forscher auf katalytischem Gebiet haben, auf eigenen Beobachtungen fußend, ähnliche Anschauungen entwickelt^{114, 122, 126, 132, 133)} bzw. sich den Taylorschen angeschlossen^{110, 117, 134–136)}. In allen diesen Hypothesen wird den aktiven Stellen ein Überschuß an freier Energie zugeschrieben, sei es, daß sie im besonderen als „Ecken und Kanten“ winziger Einzelteilchen, als aus der Gitterebene der Grenzfläche heraustretende Atome, als selten auftretende Kristallflächen, als Atome besonderer Elektronenkonfiguration oder sogar als vom Grundmaterial losgelöste Atome betrachtet werden. In einem späteren Abschnitt wird gezeigt werden, daß auch von ganz anderen als katalytischen Phänomenen ausgehende Forschungen diese Ansichten über den Aufbau vieler fester Stoffe bestätigen; hier sei nur erwähnt, daß schon aus thermodynamischen Gründen diese, einen Zwischenzustand zwischen Idealkristall und Dampf verkörpernden „aktiven Stellen“, zur Bildung von Verbindungen befähigt sind, welche aus dem „Grundmaterial“ des Kontaktes nicht zu entstehen vermögen, analog wie ihr Dampfdruck, ihre Löslichkeit usw. höher als die des kompakten Körpers sind; Versuche bestätigen dies^{130–143)}.

¹²⁷⁾ Loew, Journ. prakt. Chem. 11, 372 [1875].

¹²⁸⁾ J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 2267 [1916]; 40, 1361 [1918]; Trans. Faraday Soc. 17, 618 [1922].

¹²⁹⁾ Pease, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1196, 2235, 2297 [1923].

¹³⁰⁾ H. S. Taylor, Proceed. Roy. Soc., London (A) 108, 105 [1925]; 113, 77 [1926].

¹³¹⁾ H. S. Taylor u. G. B. Kistiakowski, Ztschr. physikal. Chem. 125, 341 [1927]; Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2468 [1927]. Vgl. auch Beilby, „The Aggregation and Flow of Solids.“ McMillan [1921].

¹³²⁾ G. B. Kistiakowski, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13, 1 [1927]; Journ. physical Chem. 30, 1356 [1926].

¹³³⁾ F. H. Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 107, 270, 279 [1925].

¹³⁴⁾ Fryling, Journ. physical Chem. 30, 818 [1926].

¹³⁵⁾ Foresti, Gazz. chem. Ital. 55, 185 [1925].

¹³⁶⁾ Kubota, Journ. Fuel Soc. Japan 6, 149 [1927].

¹³⁷⁾ Armstrong u. Hilditch, Proceed. Roy. Soc., London (A) 108, 111, 121 [1925].

¹³⁸⁾ Hilditch, Journ. Soc. chem. Ind. 45, 447 [1926].

¹³⁹⁾ Ray, Proceed. Roy. Soc., London (A) 101, 509 [1922].

¹⁴⁰⁾ Whitsell u. Frazer, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 807 [1916].

¹⁴¹⁾ Almquist u. Crittenden, Ind. engin. Chem. 18, 866 [1926].

¹⁴²⁾ J. A. Almquist u. C. A. Black, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2814 [1926].

¹⁴³⁾ J. A. Almquist, ebenda 48, 2820 [1926].

Vergiftungserscheinungen.

Weitere Belege für das Vorhandensein dieser ausgeprägten Oberflächendiskontinuitäten liefert das Studium der „Vergiftungserscheinungen“ von Kontakten, vor allem der Nachweis, daß hierfür schon Giftmengen genügen, die selbst in einmolekularer Schicht nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Katalysatoroberfläche zu bedecken vermögen. Wegen der besonderen Ungesättigtheit der aktiven Stellen ist ja eine bevorzugte Anlagerung des Giftstoffes an ihnen zu erwarten¹⁴⁴⁾. Auch andere Vergiftungserscheinungen weisen in dieselbe Richtung^{145, 146)}, so die Feststellung, daß dosierte Giftzugabe die Adsorption der reagierenden Stoffe nur um einen geringen Bruchteil, ihre katalytische Umsetzung aber fast völlig zu unterdrücken vermag¹⁴⁷⁾, und daß schrittweiser Giftzusatz schrittweises Erlahmen einer Kontaksubstanz für verschiedene an ihr erfolgende Reaktionen verursachen kann^{148–151)}; letzteres spricht für das auch aus anderen Gründen wahrscheinliche Vorhandensein wirksamer Stellen verschiedener Aktivität an den Kontaktflächen. Die bisherigen, auf die Methode „dosierter Vergiftung“ sich gründenden Messungen lassen den „aktiven“ Bruchteil von Katalysatorflächen (am Eisen-Ammoniakkontakt^{142, 143)}, an Cu^{129, 147)} auf etwa 0,2 bis 5% der Gesamtfläche abschätzen, wobei es sich ergibt, daß der Zusatz gewisser Aktivatoren (z. B. Al₂O₃ beim Fe-Kontakt^{142, 143)}) auf eine Erzielung und Konservierung vieler und hochwirksamer „aktiver Stellen“ hinausläuft. Auch die Tatsache, daß das Mengenverhältnis verschiedenartiger Gase, gemessen für Sättigungsadsorption an einem gegebenen Kontakt, sich erheblich mit dessen Vergiftung oder Sinterung verschiebt, kann hier mit angeführt werden^{67, 152)}.

Adsorption und Katalyse.

Vor allem aber erweist das Studium der bei sehr niedrigen Drucken erfolgenden Adsorptionsvorgänge die starke Inhomogenität der Grenzflächen^{129, 130, 131, 133, 153)}. Die unter diesen Bedingungen anfänglich am Katalysator adsorbierten Anteile werden nämlich unter Freiwerden beträchtlich höherer Wärmemengen als der Hauptanteil angelagert, was eindeutig für die höhere Aktivität der zuerst sich bedeckenden Oberflächenpartien spricht. In Einzelfällen läßt sich ferner konstatieren, daß die ganz zu Anfang des Adsorptionsvorgangs gemessenen „differentiellen“ Adsorptionswärmen noch kleiner sind und erst mit zunehmender Adsorption zu

¹⁴⁴⁾ Armstrong u. Hilditch, Far. Soc. Sympos. Discuss. 17, 670 [1922].

¹⁴⁵⁾ Larson u. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 346 [1925].

¹⁴⁶⁾ Boswell u. Bayley, Journ. physical Chem. 29, 11 [1925].

¹⁴⁷⁾ Pease u. Stewart, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1235 [1925].

¹⁴⁸⁾ Vavon u. Husson, Compt. rend. Acad. Sciences 175, 277 [1922].

¹⁴⁹⁾ Rosenmund u. Jordan, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 160 [1925]. Rosenmund, ebenda 56, 1481 [1923].

¹⁵⁰⁾ Zeitzsche, Helv. chim. Acta 8, 591 [1925]; 9, 177 [1926].

¹⁵¹⁾ Hoover u. Rideal, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 104 [1927].

¹⁵²⁾ Pease, ebenda 45, 2296 [1923].

¹⁵³⁾ Garner u. Blench, Journ. chem. Soc. London 125, 1288 [1924]; Nature 114, 932 [1924].

¹⁵⁴⁾ Benton, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 887 [1923].

jenen hohen Werten ansteigen; dies deuten H. S. Taylor und G. B. Kistiakowsky^{151, 152, 155, 242, 243}) in dem Sinn, daß die im Anfangsstadium des Vorgangs an den aktiven Stellen angelagerten Moleküle einem zusätzlichen energieverbrauchenden und zur Steigerung der Reaktionsfähigkeit führenden Vorgang (Verzerrung oder Dissoziation) unterliegen. Je aktiver der betreffende Kontakt ist, um so erheblicher sind die Abweichungen der anfänglichen von der durchschnittlichen Adsorptionswärme¹⁵³). Die Berechtigung, Adsorptionseffekte zum Studium katalytischer Vorgänge heranzuziehen, beruht auf folgenden Tatsachen^{2, 151, 154, 156, 219–222}): Die normalen, als „physikalische“ bezeichneten Adsorptionserscheinungen (z. B. an aktiver Kohle, Kieselsäure usw.) erschöpfen sich in einer bloßen Verdichtung der sonst unbeeinflussten Moleküle am Adsorbens und stehen demgemäß mit den physikalischen Eigenschaften der adsorbierten Stoffe (spezifische Volumen, Siedepunkte, kritische Daten) in eindeutigem Zusammenhang^{157, 158}). Hingegen folgen in anderen Fällen die Adsorptionen keineswegs dieser Gesetzmäßigkeit, sondern deuten auf das Bestehen starker, spezifisch auswählender Attraktionskräfte hin, die sich in einer bevorzugten Anziehung ganz bestimmter Atome oder Atomgruppen der adsorbierten Moleküle durch das Adsorbens, also Orientierungseffekte, manifestieren^{159–160}) und als eine Art „Vorstufe chemi-

scher Bindung“ oder Nebenvalenzbetätigung zu bezeichnen sind. Gewöhnlich zeigt es sich auch, daß bei Adsorptionen dieser Art Adsorbens und Adsorbat unter bestimmten Versuchsbedingungen, wie erhöhtem Druck oder höherer Temperatur, zu Verbindungen²¹⁷) zusammentreten können (Adsorption von CO₂ an Oxyden → Carbonate²⁴⁵), von NH₃ an Metallen → Amide¹⁷⁰), von H₂ an Metallen → Hydride [Bandenspektr.]^{90, 178, 179}), N₂ an Metallen → Nitride^{171, 172}). Da nun bei fast allen^{170, 177}) katalytischen Reaktionen Adsorptionen dieses Typs zwischen Kontakt- und Reaktionspartnern nachzuweisen sind^{173–175, 220, 221, 222}), wird mit Recht das Studium derselben als wichtig betrachtet; auf die Verschwommenheit der Grenze zwischen „Verbindungen“ und „spezifischen Adsorptionseffekten“ haben wir schon hingewiesen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

¹⁵³) G. B. Kistiakowski, E. W. Florsdorf, H. S. Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2200 [1927].

¹⁵⁶) H. S. Taylor u. Burns, ebenda 43, 1273 [1921].

¹⁵⁷) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1922.

¹⁵⁸) H. Cassel, Ergebnisse der exakten Naturwiss. 6, 104 [1927].

¹⁵⁹) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Heidelberg 1914.

¹⁶⁰) H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, Dresden 1926.

¹⁶¹) F. Haber, Nobelvortrag 1922, 15; Naturwiss. 10, 1048 [1922].

¹⁶²) C. N. Hinshelwood u. Prichard, Journ. Amer. chem. Soc. 123, 2725 [1923].

¹⁶³) Norrish, Journ. chem. Soc. London 123, 3006 [1923].

¹⁶⁴) J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 2221 [1926].

¹⁶⁵) Norrish, Journ. chem. Soc. London 123, 3006 [1923].

¹⁶⁶) Raschig, Ztschr. angew. Chem. 19, 1748 [1906].

¹⁶⁷) M. Bodenstein, Liebigs Ann. 440, 177 [1924].

¹⁶⁸) Rideal, Nature 117, 826 [1926].

¹⁶⁹) Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 108, 355 [1925].

¹⁷⁰) H. S. Taylor u. W. A. Dew, Journ. physical Chem. 31, 277 [1927].

¹⁷¹) J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 34, 1310 [1912]; 35, 105 [1913]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 85, 261 [1914].

¹⁷²) W. Frankenburger, Zur Theorie der katalyt. Ammoniakbildung (Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, S. 383 ff., 1928).

¹⁷³) Hoskins u. Bray, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1454 [1926].

¹⁷⁴) Duclaux, Deuxième Cons. Solvay, 630 [1926].

¹⁷⁵) Pearce u. Alvasado, Journ. physical Chem. 29, 256 [1925].

¹⁷⁶) Lazier u. Adkins, ebenda 30, 353 [1926].

¹⁷⁷) Bischoff u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 807 [1925].

¹⁷⁸) Schlögl u. Weichselfelder, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2230 [1923].

¹⁷⁹) Terwen, Chem. Weekbl. 21, 386 [1924].

Zur Chemie und Physik der Kunstseide¹⁾.

Von Prof. R. O. HERZOG.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 5. Mai 1928.)

Für die Darlegung der heutigen Vorstellungen über den Aufbau der Kunstseide nach chemischer und physikalischer Richtung werden im folgenden die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung als Leitprinzip verwendet. Auf diese Weise lassen sich einerseits die vorgeschlagenen Konstitutionshypothesen theoretisch sehr wahrscheinlich — wenn auch nicht in jedem Punkt gesicherten — Möglichkeiten unterordnen; und weiter wird die geometrische und physikalische Struktur mit dem physikalischen Verhalten der Kunstfaser in Verbindung gebracht.

I. Zur Chemie.

Die Chemie der Kunstseide ist die Cellulosechemie.

1. Konstitutionsmöglichkeiten auf Grund des Röntgendiagrammes. Die Diskussion der Röntgendiagramme hat M. Polanyi²⁾ zu dem Er-

gebnis geführt, daß 4 C₆H₁₀O₅-Gruppen im kristallographischen Elementarparallelepiped enthalten sind. Es ist nicht auszuschließen, daß eine der Identitätsperioden (außer der in der Faserachse gelegenen) doppelt so groß ist, als sie angenommen wurde; aber dies würde wohl kaum etwas am Gesamtergebnis ändern. Dagegen darf nicht unerwähnt bleiben, daß einige Interferenzpunkte nicht in die berechnete quadratische Form passen. Endlich läßt sich auf Grund der vorliegenden Diagramme nicht feststellen, ob monokline oder rhombische Struktur vorliegt.

Unter Berücksichtigung der Symmetriebedingungen und der bis dahin sichergestellten chemischen Tatsachen wurden folgende Konstitutionsmöglichkeiten angegeben:

1. Die Cellulose entspricht einer Kette aneinander gereihter C₆H₁₀O₅-Gruppen;

2. sie besteht aus inneren Anhydriden a) der Dextrose; b) der Cellobiose; c) eines Tetrasaccharids³⁾.

¹⁾ Vorgetragen bei der Tagung des Manchester Textil Instituts in Köln am 26. Mai 1928.

²⁾ Naturwiss. 1921, 288; R. O. Herzog u. W. Jancke, Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921].