

punkt und nicht, wie die auf anderen Wegen bestimmten Werte, noch mit den Differenzen der thermischen Energien der Ausgangs- und Endstoffe belastet.

In Tabelle 2 haben wir nur die Ergebnisse an nicht-polaren zweiatomigen Molekülen zusammengestellt.

Die Untersuchungen, die in analoger Weise an Molekülen mit Dipolstruktur (HJ, AgJ) angestellt worden sind, werden wir an einer anderen Stelle im Zusammenhang mit der Frage, was die Spektroskopie zur Aufklärung der verschiedenen Arten der chemischen Bindung beizutragen vermag, besprechen. [A. 84.]

## Neuere Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse.

Von Dr. WALTER FRANKENBURGER.

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

(Eingeg. am 26. Febr. 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 21, S. 531.)

### Reaktionskinetik katalytischer Prozesse.

Neben diesen allgemeinen Feststellungen über die Oberflächenstruktur, Vergiftungs- und Adsorptionserscheinungen an Katalysatoren zeigt nun auch die exakte Verfolgung der Kinetik zahlreicher heterogener Katalysen, daß verschiedene Versuchsergebnisse sich am widerspruchlosesten mit jener Theorie der „aktiven Stellen“ darstellen lassen<sup>184)</sup>. Die Deutung reaktionskinetischer Untersuchungen katalytischer Prozesse ist ein sehr kompliziertes Problem, weil diese Prozesse ihrer Natur nach aus Folge- und Nebenreaktionen sich zusammensetzen, die Messungen aber nur die Gesamtbilanz dieser Teilvorgänge zu ziehen gestatten. Dennoch gelingt es, bei exaktem Studium bestimmter Reaktionen sowohl im statischen als auch im dynamischen System mit Hilfe reichlicher Variation der Versuchsbedingungen und dank dem Umstand, daß in einer Kette von Folgereaktionen die langsamste Geschwindigkeitsbestimmend ist, die für die Theorie der Katalyse wichtigsten, in der Grenzflächenschicht des Kontaktes sich abspielenden Teilreaktionen aus dem Wust der sie unter Umständen überlagernden Strömungs-, Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge<sup>185)–187)</sup> herauszuschälen und für sich zu studieren.

In diesem Sinn angelegte, mit großer Präzision durchgeführte Arbeiten haben sich in letzter Zeit erheblich vermehrt.

Constable<sup>188)–190)</sup> folgert aus einer Reihe sehr exakter Untersuchungen über die Dehydrierung verschiedener Alkohole an Kupferkatalysatoren im strömenden System, daß am Katalysator, je nach seiner Entstehungsgeschichte und Vorbehandlung, eine mehr oder minder große Zahl von Stellen mehr oder minder ausgeprägter, die durchschnittliche Wirksamkeit des Grundmaterials weit übertreffender Aktivität vorhanden ist. Derselbe Autor gibt eine quantitativ durchgeführte Theorie für die zahlenmäßige Verteilung und Aktivitätsabstufung jener Stellen in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen der Kontaktsubstanz und entwickelt

<sup>184)</sup> Die „Güte“ eines gegebenen Katalysators ist somit gegenüber seiner unwirksamen Form durch die Zahl und durchschnittliche freie Energie seiner aktiven Stellen gegeben; in manchen Fällen sind allerdings geringere Wirkungen erwünscht und weniger „gute“ Kontakte vorzuziehen (Abbremsen von Reaktionen auf Zwischenstufen).

<sup>185)</sup> Vgl. hierzu Arbeiten von Nernst, Bodenstein, Stock u. a., zusammengestellt bei H. Freundlich, Capillarchemie, 1. Aufl., S. 189 f. Vgl. z. B. Stock u. Bodenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 570 [1907].

<sup>186)</sup> M. Bodenstein u. Fink, Ztschr. physikal. Chem. 60, 1, 46 [1907].

<sup>187)</sup> F. Haber, Ztschr. angew. Chem. 27, 476 [1914].

<sup>188)</sup> F. H. Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 108, 374 [1925]; 113, 254 [1926]; Nature 116, 278 [1925]; 117, 230 [1926]; Proceed. Cambridge philos. Soc. 22, 738 [1925]; 23, 172 [1926].

auf Grund der so gewonnenen Definierung seiner „wirk samen“ Katalysatorflächen Gleichungen für den zeitlichen Verlauf der katalytischen Reaktion in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, von der Gegenwart verdünnter Gase sowie von Kontaktgiften usw.; diese Gleichungen stellen sowohl für dynamische als auch statische Systeme die Versuchsergebnisse in befriedigender Weise dar. C. N. Hinshelwood und seine Mitarbeiter, welche die Kinetik zahlreicher homogener und heterogener Gasreaktionen verfolgt haben<sup>188)</sup>, schließen aus ihren Untersuchungen über die Reaktion zwischen H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> am erhitzten Platindraht<sup>189)</sup> sowie über die HJ- und NH<sub>3</sub>-Zersetzung an verschiedenen Kontaktsubstanzen<sup>188), 190)</sup> auf das Vorhandensein aktiver Zentren spezifischer Adsorptionsfähigkeit gegenüber den Reaktionskomponenten an der Oberfläche der betreffenden Katalysatoren. Dieser Schluß läßt sich auch aus den Versuchen von G. M. Schwab über die Kinetik der NH<sub>3</sub>-Zersetzung an Platin und Wolfram bei sehr niedrigen Drucken<sup>190)</sup> ziehen. Der Umstand, daß letztere Reaktion einerseits bei diesen geringen, andererseits bei normalen Drucken<sup>188), 190)</sup> eine verschiedenartige Geschwindigkeitsabhängigkeit vom NH<sub>3</sub>-Druck (erste bis nulite Ordnung) aufweist, sowie die Feststellung, daß im niedrigen Druckgebiet Stickstoff, Wasserstoff und sogar Edelgase, im normalen jedoch nur der Wasserstoff reaktionsverzögernd wirken, läßt sich am zwanglosesten damit deuten, daß die eigentliche Reaktion sich in einmolekularer Adsorptionsschicht am Kontakt abspielt<sup>189)–191)</sup> und ferner verschiedene, mit steigendem Gasdruck sich allmählich absättigende „aktive Stellen“ durch Anlagerung der zugesetzten bzw. der bei der Reaktion entstehenden Gase „blockiert“ werden und damit als Reaktionszentren ausscheiden. Zu ähnlicher Ansicht gelangt auch J. Langmuir<sup>192)</sup> auf Grund früherer reaktionskinetischer Messungen. Die Feststellungen von F. Thorén<sup>193)</sup> über sprungweise Aktivitätsveränderungen von Nickelkontakten bei allmäßlicher Temperatursteigerung (vgl. auch<sup>194)</sup>

<sup>189)</sup> C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (Leipzig, Akad. Verlagsges. m. b. H., 1928).

<sup>190)</sup> C. N. Hinshelwood u. Prichard, Journ. chem. Soc., London 127, 816, 1546 [1925].

<sup>191)</sup> C. N. Hinshelwood u. R. E. Burk, ebenda 127, 1105, 2896 [1925].

<sup>192)</sup> R. E. Burk, Proceed. National Acad. Science, Washington 13, 67 [1927].

<sup>193)</sup> G. M. Schwab, Ztschr. physikal. Chem. 128, 161 [1927].

<sup>194)</sup> J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1361 [1918].

<sup>195)</sup> Carver, ebenda 45, 63 [1923].

<sup>196)</sup> Paneth u. Vorwerk, Ztschr. physikal. Chem. 101, 445, 480 [1922].

<sup>197)</sup> J. Langmuir, Trans. Faraday Soc. 17, 621 [1922].

<sup>198)</sup> F. Thorén, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 367; 165, 171 [1927].

können ebenfalls durch lokale Verschiedenheiten des Aktivitätsgrades der Kontaktobерfläche gedeutet werden.

Kinetische Studien zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus haben weiterhin Bodenstein und dessen Mitarbeiter an der katalytischen  $\text{NH}_3$ -Zersetzung nach der dynamischen<sup>194)</sup> und statischen Methode<sup>195)</sup> ausgeführt, desgleichen E. Elöd und W. Banholzer<sup>196)</sup>. M. Bodenstein<sup>194)</sup> entwickelt auf Grund von unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführten Messungen eine eingehende Theorie für die Ammoniakoxydation an Platin- und Eisen-Wismutkontakte. L. Andrušow hat in einer Reihe von Arbeiten, welche sich u. a. mit der Überlagerung der „chemischen“ Reaktionen an der Katalysatorfläche durch Diffusions- und Strömungsgeschwindigkeiten befassen, die Ammoniakoxydation mit strömenden Gasen eingehend untersucht; wichtig erscheinen die dort gegebenen Berechnungen für die „Stoßausbeuten“, d. h. das zahlenmäßige Verhältnis der am Kontakt auftreffenden zu den sich umsetzenden Molekülen<sup>197)</sup>. E. Elöd und W. Nadelmann führen Versuche über die katalytische Blausäuresynthese aus Stickoxyd und Kohlenwasserstoffen aus und schließen auf die chemischen Teilvorgänge dieses Umsatzes<sup>198)</sup>. Über die katalytische Oxydation von Cyan und Cyanwasserstoff liegen exakte Untersuchungen von Hara und Mitarbeitern<sup>199)</sup> vor. Zu interessanten Deutungen des Reaktionsverlaufs gelangen G. M. Schwab und E. Pietsch auf Grund statischer Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit von Methan an glühenden Drähten bei niedrigen Drucken; dort wird besonders klar gezeigt<sup>200)</sup>, wie beträchtlich die hohe, für den Methanzerfall im Gasraum nötige Aktivierungswärme durch die Teilnahme der Kontaktsubstanz am Reaktionsablauf vermindert wird.

So mehren sich die Untersuchungen, aus denen auf die für eine Klärung der katalytischen Vorgänge wichtigsten Teilprozesse, nämlich die in der Grenzfläche erfolgenden, mehr oder minder eindeutige Schlüsse gezogen werden können. Wie bereits oben erwähnt, werden nur derartige systematische, an Einzelfällen exakt durchgeführte Studien es erlauben, über die Reaktionskinetik in Grenzflächenschichten Näheres auszusagen<sup>218)</sup>. Von Beobachtungen anderer Art ausgehend hat M. Volmer zusammen mit J. Estermann<sup>201, 202)</sup> und P. Adhikari<sup>203)</sup> grundlegende Versuche über die kinetischen Vorgänge in Grenzflächenschichten gemacht: Studien über das Wachstum von Quecksilberkristallen aus der

<sup>194)</sup> M. Bodenstein u. E. Schmidt, Ztschr. angew. Chem. 38, 1146 [1925]; Naturwiss. 14, 512 [1926].

<sup>195)</sup> M. Bodenstein u. Kranendieck, Nernst-Festschrift 1912, 9.

<sup>196)</sup> E. Elöd u. W. Banholzer, Ztschr. Elektrochem. 32, 555 [1926].

<sup>197)</sup> L. Andrušow, Ztschr. angew. Chem. 39, 321 [1926]; 40, 166 [1927]; 41, 205, 262, [1928]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 536, 2005 [1927]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166, 60 [1927]. Vgl. auch Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 87, 302 [1912].

<sup>198)</sup> E. Elöd u. H. Nadelmann, Ztschr. Elektrochem. 33, 217 [1927].

<sup>199)</sup> R. Hara u. H. Sinozaki, Technol. Reports Tōkohu Imp. Univ. 5, 71 [1925]; 6, 95 [1926]. S. Abe u. R. Hara, ebenda 7, 1 [1927].

<sup>200)</sup> G. M. Schwab u. E. Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. 121, 189 [1926]; 126, 473 [1927].

<sup>201)</sup> M. Volmer u. J. Estermann, Ztschr. Physik 5, 31, 180; 7, 1, 13 [1921].

<sup>202)</sup> J. Estermann, Ztschr. physikal. Chem. 106, 403 [1923]; Ztschr. Physik 33, 320 [1925].

<sup>203)</sup> M. Volmer u. P. Adhikari, Ztschr. Physik 35, 170 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. 119, 46 [1926].

Dampfphase und die Gesamtverkleinerung von partiell abgeschabten Benzophenonkristallchen zeigen, daß die in den Grenzschichten dieser Substanzen befindlichen Moleküle der Oberfläche entlang Gleitbewegungen auszuführen vermögen. Dasselbe Phänomen der freien Beweglichkeit im zweidimensionalen Raum wird auch für eigentliche Adsorptionsschichten, z. B. von Benzophenon auf Glas, durch sinnreiche Versuche belegt, es wird dabei festgestellt, daß der Widerstand der auf dem Adsorbens gleitenden Moleküle erheblich geringer ist als ihr Reibungswiderstand in Flüssigkeiten. H. Cassel<sup>204)</sup> betont die Wichtigkeit dieser neuartigen Beobachtungen für die Vorstellungen, die man sich über die zur katalytischen Umsetzung führenden Vorgänge an Katalysatoroberflächen zu machen hat, und verweist dabei besonders auf die Fruchtbarkeit derartiger Betrachtungen für die Theorie der Zweistoffkatalysatoren. Es wird wohl aber nicht nur hierfür, sondern ganz allgemein zu prüfen sein, inwiefern diese zweidimensionale Beweglichkeit adsorbiert Moleküle eine Revision der bisher üblichen kinetischen Ansätze nötig macht, welche mit den Stoßzahlen der aus dem Gasraum auf die Katalysatorfläche auftreffenden Gasmoleküle die in der Zeiteinheit erfolgenden Reaktionsgelegenheiten quantitativ darzustellen suchen.

#### Spezielle Vorstellungen über die Natur der Zwischengebilde.

Im folgenden Abschnitt seien noch einige Arbeiten behandelt, in denen versucht wird, speziellere Vorstellungen über die Natur der beim katalytischen Prozeß entstehenden Zwischengebilde näher zu begründen. Eine recht vollständige Zusammenstellung der Untersuchungen der letzten Jahre, in denen die Natur der Zwischengebilde erörtert wird, findet sich in dem umfassenden „5. Kontaktbericht“ von E. E. Reid<sup>205)</sup>. Die allgemeiner gehaltenen Äußerungen verschiedener Forscher haben wir bereits behandelt. —

Die durch Gegenwart des Katalysators erzielte Beschleunigung der dem Reaktionsablauf entgegenstehenden Hemmung ist bis zu einem gewissen Grad mit der Steigerung der Reaktionsfähigkeit zu vergleichen, welche in Lösungsmitteln befindliche Stoffe erfahren<sup>1)</sup>. Es liegt somit nahe, diese Analogie zwischen katalytischen und Lösungsvorgängen zu verfolgen und die für die letzteren erkannten Gesetzmäßigkeiten auf die ersten zu übertragen<sup>206)</sup>. Bekanntlich<sup>206)</sup> wirken bei den Lösungsvorgängen zwei entgegengerichtete Effekte zusammen, nämlich einerseits endotherme, die zur Aufspaltung der in Lösung gehenden Substanzen in Einzelmoleküle, unter Umständen auch zur Aufteilung der letzteren in neutrale oder ionisierte Dissoziationsprodukte führen, anderseits exotherme, die als Anlagerung des Lösungsmittels an die so entstehenden Lösungsindividuen (Solvatation, Hydratation) zu charakterisieren sind. In diesem Zustand ist nun die Reaktionsfähigkeit der Ausgangsstoffe bedeutend erhöht, und es hängt von der spezifischen Affinität des Lösungsmittels zu den Reaktionsprodukten (d. h. von deren Solvationsenergie) ab, in welchem Maß letztere in der Lösung

<sup>204)</sup> H. Cassel, Naturwiss. 14, 103 [1926].

<sup>1)</sup> So reagieren z. B.  $\text{BaJ}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  im festen Zustande nur äußerst langsam. Zugabe von Wasser erzielt rasche Bildung von  $\text{AgJ}$  und  $\text{BaSO}_4$ . Infolge des fast völligen Ausscheidens letzterer aus dem Lösungsmittel bleibt dieses unverändert zurück, hat also gleichsam als „Katalysator“ gewirkt.

<sup>205)</sup> Schon von van't Hoff ausgesprochen (vgl. unter <sup>158)</sup>). Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 111, 90 [1920].

<sup>206)</sup> K. Fajans, Ber. Dtsch. physikal. Ges. 21, 549, 709 [1919]; Naturwiss. 9, 729 [1921].

vorbleiben bzw. sich aus ihr ausscheiden. Diese Ähnlichkeit zwischen katalytischen und Lösungsvorgängen, welche auch die anfänglichen Bemerkungen über die Erniedrigung der Aktivierungswärmen auf Kosten stärkerer Bindung der reaktionsfähigen Zwischengebilde illustriert, hat nun verschiedentlich dazu veranlaßt, katalytische Effekte mit Lösungsvorgängen zu identifizieren und Polarisation sowie Dissoziation der Reaktionspartner als die wesentlichen Zwischenvorgänge auch der heterogenen Katalyse zu betrachten. — Echte „Lösung“ der reagierenden Gase oder Dämpfe in den Kontaktsubstanzen, d. h. ihr Eintritt in deren Kristallgitter ist aber auf Grund unserer Kenntnisse über Molekülgroßen und Kristallstruktur äußerst unwahrscheinlich und vermutlich nur bei der Aufnahme des Wasserstoffs durch einzelne Metalle anzunehmen<sup>207, 208</sup>); auch spricht gegen die generelle Zurückführung heterogener katalytischer Vorgänge auf Lösungen solcher Art der Umstand, daß diese die von den katalytischen Zwischengebilden zufordernde Instabilität nicht im erforderlichen Maß besitzen und daß außerdem bei Lösungsvorgängen das ausschließliche Vorwiegen langsamer Auflösungs- und Ausscheidungsgeschwindigkeiten zu erwarten wäre. Betrachtet man hingegen die „Auflösung“ der Reaktionspartner in der Katalysatorsubstanz als eine spezifische Adsorption der oben geschilderten Art an den Einzelteilchen der Kontaktsubstanz, also die letztere engleichsam als „Moleküle“ des Lösungsmittels, so läßt sich der Vergleich befriedigend durchführen. Hierbei verschwinden nämlich die genannten Schwierigkeiten sterischer Art; weiterhin steht die Instabilität<sup>m)</sup> der Zwischengebilde, nämlich der spezifisch adsorbierten Reaktionspartner und Reaktionsprodukte sowie die Geschwindigkeit ihrer Adsorption und Desorption mit dem beobachteten Ablauf der katalytischen Prozesse im Einklang. Die Ansicht, daß bei Lösungen dieses Typs, d. h. bei spezifischen Adsorptionsvorgängen, verzerrende Polarisationen sowie Dissoziationen der „gelösten“ Substanzen erfolgen — und zwar besonders an stark ungesättigten Oberflächenpartien — wird von verschiedenen Forschern vertreten; zeigt doch der schon erwähnte starke Gang der differentiellen Adsorptionswärmen an gut wirksamen Katalysatoren, daß die Affinität des „Lösungsmittels“ zum gelösten Stoff keineswegs konstant ist, d. h. die Lösungen stark von den „idealen“ abweichen. — M. Polanyi<sup>208, 209</sup>) zeigt, daß der erhebliche Unterschied zwischen den niedrigen Adsorptionswärmen und dissoziierter Moleküle gegenüber den hohen ihrer Dissoziationsprodukte (Atome) eine beträchtliche Erniedrigung ihrer Dissoziationsenergie am Adsorbens, d. h. Herabsetzung der Aktivierungswärmen, zur Folge haben muß. Bennewitz und Günther<sup>210</sup>) sowie O. Schmidt<sup>211</sup>) sprechen in eingehenden Ausführungen die Ansicht aus, daß in den Hydrierungskontakten, wie Pt und Ni der Wasserstoff in ionisierter Form vorliege<sup>n)</sup>.

<sup>207)</sup> P. Borelius, Ann. Physik Chem. 83, 121 [1927].

<sup>m)</sup> Gemäß den zu Beginn des Berichtes gemachten Ausführungen darf die Stabilität allenfalls gebildeter Zwischenverbindungen nicht zu groß sein; andernfalls werden für ihren weiteren Umsatz zu hohe Aktivierungswärmen benötigt. Die Erfahrung zeigt auch dementsprechend, daß fast alle stabileren und demgemäß in greifbaren Mengen erhältlichen Zwischenprodukte die Katalyse hemmen<sup>146, 200, 143, 148</sup>).

<sup>208)</sup> M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 26, 161, 370 [1920]; 27, 143 [1921].

<sup>209)</sup> L. Berenyi, Ztschr. physikal. Chem. 94, 628 [1920].

<sup>210)</sup> Bennewitz u. Günther, ebenda 111, 257 [1924].

<sup>n)</sup> Auf das Bestehen „echter“ Lösungen des H<sub>2</sub> in den Metallen haben wir bereits verwiesen.

Als neuartige Methode zum Nachweis atomarer Dissoziationsprodukte der am Adsorbens angelagerten Moleküle benützen Gauger<sup>211</sup>), Wolfenden<sup>212</sup>) und besonders H. S. Taylor und G. B. Kistiakowsky<sup>131, 132</sup>) die Messung des Ionisierungspotentials der adsorbierten Gase (H<sub>2</sub> an Ni und Cu, N<sub>2</sub> an Eisen). Aus ihren Resultaten sowie den oben erwähnten Messungen der differentiellen Adsorptionswärmen schließen sie auf die Bildung atomarer Dissoziationsprodukte an den „aktiven Stellen“ des Katalysators. F. Haber<sup>212a</sup>) äußert bei einer Diskussion der die katalytische Synthese bewirkenden Zwischenvorgänge die Ansicht, daß die am Katalysator angelagerten Gasmoleküle eine elektrodynamische Verzerrung durch die Atomfelder an der Grenze des festen Kontaktstoffserleiden. Constable und Palmer<sup>213</sup>) nehmen orientierte, von Verzerrungs- bzw. Polarisationserscheinungen begleitete Adsorption der (CH<sub>3</sub>OH)-Gruppen primärer Alkohole als Zwischenstufe bei der katalytischen Dehydrierung derselben an Kupferkontakte an; auf Constables Beweisführung dafür, daß dies nur an „aktiven Stellen“ dieser Kontakte eintritt, haben wir schon verwiesen. Als starken Beleg für ihre Ansicht führen Palmer und Constable Versuche an, denen zufolge die katalytischen Zersetzungsgeschwindigkeiten verschiedener primärer Alkohole an derselben Kontaktsubstanz identisch sind. — Daß derartige Polarisationen oder Verzerrungen durch die Einwirkung starker molekulärer Kraftfelder einzutreten vermögen, zeigt, wie V. M. Goldschmidt<sup>107</sup>) hervorhebt, die röntgenographisch nachweisbare Aufspaltung sonst reaktionsträger Radikalbausteine und Moleküle durch stark polarisierende Kristallbausteine in Kristallgittern. So erweist die Zergliederung der Kristallstrukturen, daß Gruppen wie CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub> usw. unter dem Einfluß starker Kraftfelder der Gitterkomponenten auseinandergerissen und im gelockerten Zustand eingebaut werden können, ein Hinweis darauf, wie etwa auch die „Aktivierung“ adsorbiert Moleküle an der Oberfläche von Kontaktsubstanzen zu interpretieren ist. — In anderen Fällen zeigt sich wieder die Annahme definierter Zwischenverbindungen als befriedigendste Deutung: so nehmen M. Bodenstein<sup>214</sup>) sowie L. Andrusow<sup>107</sup>) für die katalytische Ammoniakoxydation an Platin- und Eisen-Wismut-Kontakten intermediäre Bildung einer Verbindung (NOH) an, während Raschig<sup>215</sup>) und Partington<sup>216</sup>) sich für das vorübergehende Auftreten von NH-Radikalen aussprechen. Balaew<sup>217</sup>) grenzt Temperaturgebiete ab, innerhalb derer Alkohol und Phosphorperoxyd einerseits zu einer definierten Verbindung zusammen treten, andererseits eine, als Vorstufe dieser Vereinigung aufzufassende, Adsorption des Alkohols am Pentoxyd und gleichzeitig katalytischer Zerfall des ersteren erfolgen. — Bei einer Zusammenstellung der theoretischen Arbeiten über die NH<sub>3</sub>-Katalyse<sup>172</sup>) wird auf Grund der Almqvistischen Angaben<sup>142, 143</sup>) über den durchschnittlichen Energieüberschuß der „aktiven Stellen“ am Eisenkontakt die

<sup>211)</sup> Gauger, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 674 [1924].

<sup>212)</sup> Wolfenden, Proceed. Roy. Soc., London (A) 110, 464 [1926].

<sup>212a)</sup> F. Haber, Naturwiss. 10, 1048 [1922].

<sup>213)</sup> Palmer u. Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 107, 255 [1925].

<sup>214)</sup> M. Bodenstein, Ztschr. angew. Chem. 40, 174 [1927]; Naturwiss. 16, 104 [1928].

<sup>215)</sup> Raschig, Ztschr. angew. Chem. 40, 1183 [1927]; 41, 207 [1928].

<sup>216)</sup> Partington, Nature 117, 590, 756 [1926].

<sup>217)</sup> Balaew, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 105 [1926].

Ansicht begründet, daß an diesen aktiven Stellen Stickstoff und Eisen unter Nitrid-Bildung zu reagieren vermögen, während eine Vereinigung des Stickstoffs mit „normalem“ Eisen, d. h. dem Hauptanteil der Kontakt-oberfläche, nicht zu erfolgen vermag; aus dem Nitrid soll dann auf dem Weg schrittweiser Hydrierung Ammoniak entstehen. Offenbar kommt eine solche, auf enge Oberflächenbezirke beschränkte Entstehung von „Zwischenverbindungen“ einer Anlagerung spezifisch verzerrter oder dissoziierter Moleküle sehr nahe, ihre Beschaffenheit steht mit der Unmöglichkeit einer Isolierung von größeren Mengen der Substanz im Einklang und endlich besitzt sie die von den katalytischen Zwischengebilden zu fordern Instabilität infolge ihrer spurenhaften Verteilung in Inselbezirken im gewünschten Maße<sup>o</sup>.

Bei den homogen verlaufenden katalytischen Reaktionen wird fast ausschließlich intermediäres Auftreten von Zwischenverbindungen im engeren Sinn angenommen<sup>p, 223-225</sup>, bei enzymatischen Vorgängen erweist sich diese Arbeitshypothese als äußerst fruchtbar<sup>q, 226</sup>. Auf diesem Gebiet der Katalyse erscheint es als aussichtsreich, mit Hilfe optischer Methoden, besonders spektraler Absorptionsmessungen im Sichtbaren und Ultraviolet Nähertes über die Natur der Zwischenverbindungen zu erfahren. Erweist sich auch somit auf dem Gebiet der homogenen Katalyse die Annahme einer Entstehung wohldefinierter Zwischenverbindungen als gut fundiert<sup>q</sup>, so erweist doch auch das Auftreten sehr subtiler, gerade auf optischem Weg nachweisbarer<sup>221</sup>) Ver-

<sup>218)</sup> H. Warren Walker, Journ. physical Chem. 31, 961 [1927].

<sup>219)</sup> Benton, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 900 [1923].

<sup>220)</sup> Kelber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 55, 1868 [1916].

<sup>221)</sup> Armstrong u. Hilditch, 4. Bericht über Kolloidchemie 1922, 333.

<sup>222)</sup> Brown u. Henke, Journ. physical Chem. 26, 715 [1922].

<sup>223)</sup> Child u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 798 [1925].

<sup>224)</sup> Jost, ebenda 48, 374 [1926].

<sup>225)</sup> Rosenmund u. Jordan, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 51 [1925].

<sup>226)</sup> Gulevich, ebenda 58, 798 [1925].

<sup>227)</sup> Rosenmund, Ztschr. angew. Chem. 38, 145 [1925].

<sup>228)</sup> Olander u. Rudberg, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 146, 45 [1925].

<sup>229)</sup> v. Euler u. Ölander, ebenda 152, 113 [1926]; Ztschr. physikal. Chem. 131, 107 [1927].

<sup>230)</sup> E. Spitalsky, Ztschr. physikal. Chem. 122, 257 [1926]. E. Spitalsky u. A. Funk, ebenda 128, 1 [1927].

<sup>231)</sup> Meerwein, „Über Anisolsoäuren und ihre Bedeutung als Katalysatoren.“ (Schriften der Königsberger Gelehrten-Ges., 3. Jahr; Naturwiss. Kl., Heft 5 [1926].)

<sup>232)</sup> Holmberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2185 [1927].

<sup>233)</sup> H. Wieland u. W. Franke, LIEBIGS Ann. 457, 1 [1927].

<sup>234)</sup> C. Oppenheimer u. R. Kuhn, „Die Fermente und ihre Wirkungen.“ (Physikal. Chemie und Kinetik, von R. Kuhn.) Verlag G. Thieme, Leipzig 1925.

<sup>o)</sup> Vgl. Beobachtungen über die besondere Labilität von Metallocyden (CuO, NiO) an der Grenzfläche von Oxyd-Metall bei Reduktionsprozessen.

<sup>p)</sup> Auch hier geben reaktionskinetische Studien oft Hinweise auf die Natur und Affinitätskonstanten der Zwischengebilde<sup>224, 225, 226</sup>.

<sup>q)</sup> Auch organische Substanzen können als Katalysatoren wirken (Modellversuch für Enzymwirkung<sup>226, 227</sup>).

<sup>225)</sup> F. Ebel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2079 [1927].

<sup>226)</sup> v. Euler u. Josephson, LIEBIGS Ann. 456, 111 [1927].

<sup>227)</sup> W. Langenbeck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 930 [1927].

änderungen oder „Verzerrungen“ im Bau gelöster Moleküle — z. B. unter dem Einfluß verschiedenartiger Lösungsmittel —, daß es auch hier verfehlt wäre, eine scharfe Grenze zwischen valenzmäßig formulierbaren und „halbchemischen“ oder neovalenzartigen Gebilden zu ziehen<sup>228-230</sup>). — Erwähnt seien noch Untersuchungen von Rice<sup>247</sup>), in denen nachgewiesen wird, daß manche katalytische Prozesse, wie z. B. Zersetzung von H<sub>2</sub>O, oder Oxydation von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in Lösungen „pseudo-homogen“ sind, da sie als Oberflächenreaktionen an der Grenzfläche winziger Staubteilchen erfolgen; daß auch in anderen Fällen Grenzflächen (Gefäßwände) einen maßgebenden Einfluß auf die katalytischen Umsetzungen in Flüssigkeiten ausüben können, zeigt eine Arbeit von K. H. Meyer und H. Hopff<sup>247a</sup>) über die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Keto-Enol-Isomeren. F. K. Herzfeld<sup>248</sup>) widmet der Frage, wo die Grenze zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen zu ziehen ist, eine eingehende Behandlung.

#### Einblicke von anderen Arbeitsgebieten her.

Im folgenden werden noch einige Arbeiten besprochen, die zwar nicht dem Studium katalytischer Erscheinungen gewidmet, jedoch dazu geeignet sind, zur Klärung einiger der zahlreichen Teilprobleme auf dem Gebiet der Kontaktwirkung beizutragen. Hierzu gehören Untersuchungen, bei denen im Gegensatz zu den katalytischen Reaktionen, die definitionsgemäß ohne Zuführung äußerer freier Energie verlaufen und daher den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen unterliegen, die Aktivierung einer definierten Zahl von Molekülen mit definierten Energiebeträgen durch äußeren Eingriff erfolgt. Diese Methoden haben zwar den Nachteil, daß bei ihrer Anwendung die Reaktionssysteme naturgemäß nicht mehr den für geschlossene Systeme gültigen thermodynamischen Gesetzen unterworfen sind, bieten aber den großen Vorteil, daß an Stelle der für das thermische System nur mittelbar aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. ihren Temperaturkoeffizienten zu erschließenden Werte für die Zahl der aktivierten Moleküle und für den zur Aktivierung führenden Energiebetrag experimentell regulierbare, wohldefinierte Größen treten.

Derartige definierte Aktivierung der Moleküle kann mittels Hilfsreaktionen, durch Elektronenstoß oder photochemisch erzielt werden. So wurde z. B. die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff bzw. Methan bei Zufügung von Chloratomen studiert<sup>248</sup>).

<sup>228)</sup> Meerwein u. Weber, ebenda 58, 1266 [1925].

<sup>229)</sup> Terry u. Eichelberger, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1402 [1925].

<sup>230)</sup> Lebedev, Koblinasky u. Yabubchik, Journ. chem. Soc., London 127, 417 [1925].

<sup>231)</sup> Schäibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1332, 2627 [1926]; 60, 1406 [1927].

<sup>232)</sup> A. Magnus u. M. Braner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 140 [1926].

<sup>233)</sup> A. Magnus u. W. Kälberer, ebenda 164, 345, 357 [1927].

<sup>234)</sup> Sieverts, Ztschr. physikal. Chem. 77, 591 [1911]; 83, 103, 451 [1914]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 281 [1912]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 92, 329 [1915].

<sup>235)</sup> O. Schmidt, demnächst veröffentlichte Arbeit (Ztschr. physikal. Chem. 1928).

<sup>236)</sup> J. Langmuir, Ztschr. Physik 46, 271 [1928].

<sup>237)</sup> Rice, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2099 [1926].

<sup>237a)</sup> K. H. Meyer u. H. Hopff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 579 [1921].

<sup>238)</sup> St. v. Bogdandy u. M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 33, 554 [1927].

wobei letztere durch eine Hilfsreaktion zwischen Natrium und Chlor (spektroskop. Nachweis der Atome<sup>249</sup>) geliefert wurden. In ähnlicher Weise können H-Atome<sup>1</sup>, die nach der Woodschen Methode durch elektrische Entladungen erzeugt wurden, in Reaktionen eingeführt werden<sup>250</sup>). Durch Elektronenstoß gelingt es, Moleküle eines Gasgemisches in definierte Anregungszustände überzuführen und die dadurch in Gang gesetzten Folgereaktionen zu studieren; entsprechende Untersuchungen stammen u. a. von G. M. Schwab und J. Loeb<sup>251</sup>), G. M. Schwab und E. Pietsch<sup>250</sup>), Buch-Andersen<sup>252</sup>), Storch<sup>253</sup>) und Olson<sup>254</sup>). Endlich gelingt es, auch durch Strahlungszufuhr definierte Energiebeträge einer bestimmten Zahl von Molekülen — gemäß dem Einstein'schen Äquivalenzgesetz — zuzuführen und damit gleichsam sehr „heiß“ Moleküle unter den anderen, unbeeinflußt bleibenden zu schaffen; je nach der Art des optischen Absorptionsaktes können hierbei Dissoziationen oder auch spezifische Anregungen einzelner Teile komplizierter Moleküle erfolgen. Bei diesen photochemischen Gasreaktionen gelingt es, durch Übertragung der Energie einzelner Spektrallinien (Resonanzlinien<sup>255</sup>—<sup>258</sup>) der Strahlungsquelle auf einatomige dem Reaktionsgemisch zugefügte Gase (Metalldämpfe) „Sensibilisierung“ von normalerweise strahlungsdurchlässigen Gasgemischen zu erzielen<sup>259</sup>—<sup>270</sup>) und damit besonders definierte Zustände

<sup>249</sup>) H. Beutler u. M. Polanyi, Naturwiss. 13, 711 [1925].

<sup>1</sup>) Die von Bonhoeffer<sup>250</sup>) erbrachte Feststellung, daß auch die Vereinigung zweier H-Atome nicht bei jedem Zusammenstoß erfolgt und daher „katalysiert“ zu werden vermag, mit anderen Worten, anscheinend einer Aktivierungsenergie bedarf, ist vom Standpunkt der Atomphysik aus sehr interessant.

<sup>250</sup>) Vgl. Übersicht bei K. F. Bonhoeffer, Ergebnisse der exakten Naturwiss. 6, 201 [1927].

<sup>251</sup>) G. M. Schwab u. J. Loeb, Ztschr. physikal. Chem. 114, 23 [1924].

<sup>252</sup>) Buch Andersen, Ztschr. Physik 10, 54 [1923].

<sup>253</sup>) Storch u. Olson, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1805 [1924].

<sup>254</sup>) Olson, ebenda 48, 1298 [1926].

<sup>255</sup>) Cario, Ztschr. Physik 10, 185 [1922].

<sup>256</sup>) Frank u. Cario, ebenda 11, 161 [1922]; 17, 202 [1923].

<sup>257</sup>) R. W. Wood, Nature 115, 461 [1925]; Physical Rev. 24, 243 [1925].

<sup>258</sup>) J. Frank, Ergebnisse der exakten Naturwiss. 2, 106 [1923].

<sup>259</sup>) Verschiedene Patente der I. G. Farbenindustrie ab 26. 9. 1924.

<sup>260</sup>) H. St. Taylor u. Marshall, Nature 117, 267 [1925]; Trans. Faraday Soc. 21, 560 [1926]; Journ. physical Chem. 29, 482 [1925].

<sup>261</sup>) H. St. Taylor u. Bates, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2438 [1927]; 48, 2840 [1926].

<sup>262</sup>) A. L. Marshall, Journ. physical Chem. 29, 1140 [1925]; 30, 34, 1078, 1634 [1926]; Ztschr. physikal. Chem. 120, 183 [1926]; Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2763 [1927].

<sup>263</sup>) F. K. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. 119, 385, 474 [1926].

<sup>264</sup>) Senftleben, Ztschr. Physik 32, 922 [1925]; 37, 529 [1926].

<sup>265</sup>) Olson u. Meyers, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 389 [1926].

<sup>266</sup>) Rideal u. Hirst, Nature 116, 899 [1925]; 117, 449 [1926].

<sup>267</sup>) E. Meyer, Ztschr. Physik 37, 639 [1926].

<sup>268</sup>) H. St. Taylor u. Bates, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 12, 714 [1926].

<sup>269</sup>) Dickinson, ebenda 10, 429 [1924].

<sup>270</sup>) Dickinson u. Mitchell, ebenda 12, 692 [1927]; Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1478 [1927].

der Primäraktivierung zu schaffen. Die meisten dieser, in bezug auf den primären Aktivierungsvorgang klar deutbaren Reaktionen zeigen nun, daß die aktiven Moleküle Anlaß zu Kettenreaktionen geben<sup>270a</sup>), so daß der Aktivierungsakt eines einzelnen Moleküls zur Schaffung einer beträchtlichen Zahl chemisch umgesetzter Moleküle führt. Das nähere Studium der Prozesse erweist, daß diese Ketten über die intermediaire Bildung von Radikalen gehen; so werden z. B. allem Anschein nach bei der durch Cl-Atome induzierten HCl-Bildung wechselweise H- und Cl-Atome<sup>270b</sup>), bei der durch Resonanzstrahlung in Gang gebrachten NH<sub>3</sub>-Zersetzung die Radikale NH<sub>2</sub> und NH und bei der ebenso induzierten Bildung von Aldehyden aus H<sub>2</sub>/CO-Gemischen der Molekülrest HCO gebildet. Je nach den Versuchsbedingungen und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches veranlassen diese Radikale den Ablauf von Kettenreaktionen verschiedener Natur und verschiedener Länge und damit die Bildung bestimmter Mengen der jeweiligen Reaktionsprodukte. Man kann somit durch primäre Schaffung aktiver Moleküle Vorgänge im Gasraum auslösen, wie sie allem Anschein nach bei der Katalyse ohne Zuhilfenahme besonderer Energiezufuhr, dann aber im Kraftfeld der Katalysatoroberfläche vor sich gehen. In dieser Hinsicht sind beispielsweise die Versuchsergebnisse interessant, welche erweisen, daß weder aktiver Stickstoff (vermutlich N-Atome<sup>270c</sup>) mit molekularem H, noch H-Atome mit molekularem N, dagegen wohl aktiver Stickstoff und atomarer Wasserstoff NH<sub>2</sub> zu bilden vermögen<sup>271</sup>); er steht im Einklang mit den katalytischen Versuchen, denen gemäß weder reine Hydrierungskontakte (Pt, Ni), noch solche, die allein zum N, spezifische Affinität besitzen (Mo, W), die katalytische NH<sub>3</sub>-Synthese gut fördern, dagegen Kombinationen dieser Stoffe (Mo-Ni<sup>2</sup>) oder zu beiden Gasen Affinität aufweisende Stoffe (Eisen) gut wirksam sind. — Daß auch in Lösungen durch die photochemische Aktivierung einzelner Moleküle Kettenreaktionen in Gang gebracht werden, zeigt z. B. die Untersuchung der Lichtoxydation von Benzaldehyd- und Sulfitlösungen<sup>28, 24</sup>); der stark hemmende Einfluß „negativer Katalysatoren“ auf diese sowie auf die entsprechenden Dunkelreaktionen wird auf frühzeitiges „Abbrechen“ der Ketten zurückgeführt.

Neben diesen zur Bildung sehr energiereicher Zwischenstufen führenden Untersuchungen besitzen ganz allgemein für die Deutung katalytischer Effekte diejenigen chemischen Forschungen großes Interesse, die sich mit der Entstehung labiler oder valenzmäßig nicht erschöpfend darstellbarer Gebilde befassen; es seien nur die Arbeiten über die „freien Radikale<sup>272</sup>“, über Gashydrate<sup>273</sup> und die in den Bandenspektren nachweisbaren instabilen „Verbindungen“, wie CuH, NiH<sup>274</sup>) usw. erwähnt. Auch die Kombination von katalytischen und photochemischen Effekten, wie sie

<sup>270a</sup>) Vgl. z. B. auch Coehn u. Jung, Ztschr. physikal. Chem. 110, 705 [1924]. Bodenstein, ebenda 85, 329 [1913]. Warburg, Ztschr. Elektrochem. 26, 54 [1920].

<sup>270b</sup>) W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. 24, 335 [1918].

<sup>270c</sup>) Vgl. z. B. K. F. Bonhoeffer u. G. Kaminsky, Ztschr. physikal. Chem. 127, 385 [1927].

<sup>271</sup>) Vgl. u. a. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 27 [1928].

<sup>272</sup>) P. Walden, „Chemie der Freien Radikale“ (Verlag S. Hirzel, Leipzig 1924).

<sup>273</sup>) W. Schroeder, „Die Geschichte der Gashydrate“ (Sammlung chemischer u. chemisch-techn. Vorträge, Bd. 29, 1./3. Heft [1926]).

<sup>274</sup>) R. Mecke u. M. Guillery, Physikal. Ztschr. 28, 479, 514 [1927]; vgl. auch E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Physical Rev. 28, 36 [1926].

beim Studium der Kohlensäureassimilation in Gegenwart von Chlorophyll<sup>276</sup>) oder — beim Modellversuch — in Anwesenheit von feinverteilten Metallcarbonaten<sup>276</sup>) sowie beim Studium der Lichtzersetzung des Anlagerungskomplexes: Atmungsferment der Hefe/CO<sup>277</sup>), Gegenstand der Untersuchung ist, gibt wertvolle Aufschlüsse; ist es doch auf diesem Wege möglich, die „Farbe“ des intermediär gebildeten Anlagerungsgebildes auf Grund der spektralen Verteilung seiner Lichtempfindlichkeit festzustellen.

Auch ein anderes Teilproblem der heterogenen Katalyse, nämlich die Frage nach der Feinstruktur und den mit ihr sich ändernden Affinitätsverhältnissen der Oberfläche fester Körper, wird durch Forschungen auf anderen Gebieten ergänzend beleuchtet. Die Arbeiten von Ewald<sup>278a</sup> und Darwin<sup>278b</sup>) sowie H. Mark<sup>279</sup>) erweisen die mosaikartige Struktur anscheinend einheitlicher Kristalle; darüber hinaus zeigt Smekal in einer Reihe von Untersuchungen<sup>279</sup>), daß zahlreiche Daten über die Eigenschaften fester Körper, wie z. B. die mechanische und elektrische Festigkeit, Verfärbungs- und Luminescenzerscheinungen und topochemische Eigenheiten, eine noch weitergehende Unterteilung in Mikrobausteine eine äußerst wahrscheinlich machen. Auch erweisen Arbeiten<sup>280</sup>) über die Umsetzung fester Körper, daß bei Wahl der geeigneten Versuchsbedingungen äußerst feinverteilte Produkte zu entstehen vermögen, deren Einzelteilchen in der von Smekal aus anderen Betrachtungen abgeleiteten Größenordnung liegen<sup>281</sup>). Auch die Tatsache, daß der chemische Angriff an festen Substanzen anfangs fast stets auf bestimmte, oft durch geringen Gehalt von Fremdstoffen charakterisierte Stellen lokalisiert ist<sup>281</sup>), spricht für das Bestehen von Diskontinuitäten in der chemischen Reaktionsfähigkeit fester Oberflächen; Diskontinuitäten, die sich naturgemäß auch bei der Teilnahme der Oberflächen an der Bildung der katalytischen „Zwischengebilde“ auswirken müssen. Während die röntgenographischen Methoden den Nachweis dieser für die Chemie der Grenzflächen so wichtigen Feinstruktur noch nicht zu liefern gestatten, liegt anscheinend

<sup>276</sup>) R. Willstätter u. A. Stoll „Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure“ (Verlag J. Springer, Berlin 1918).

<sup>277</sup>) E. C. C. Baly, J. B. Davies, A. R. Johnson u. H. Shananay, Proceed. Roy. Soc., London (A) **116**, 197 [1927]. E. C. C. Baly, W. E. Stephen u. W. R. Hood, ebenda **116**, 212 [1927]. E. C. C. Baly u. J. B. Davies, ebenda **116**, 219 [1927].

<sup>278</sup>) O. Warburg, Naturwiss. **15**, 546 [1927].

<sup>278a</sup>) P. P. Ewald, Ann. Physik. **49**, 1, 117 [1916]; Physikal. Ztschr. **26**, 29 [1923].

<sup>278b</sup>) C. G. Darwin, Philos. Magazine **27**, 315, 675 [1914].

<sup>279</sup>) H. Mark, ebenda **13**, 1042 [1925].

<sup>279</sup>) Smekal, Physikal. Ztschr. **26**, 707 [1925]; **27**, 837 [1926]; Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. (3) **6**, 50, 52 [1925]; Ztschr. techn. Physik **7**, 535 [1926]; Ann. Physik Chem. (4) **83**, 1202 [1927]. Vgl. auch v. Hevesy, Ztschr. physikal. Chem. **101**, 337 [1922]; A. Reis, Ztschr. Physik **44**, 353 [1927].

<sup>280</sup>) V. Kohlschütter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **105**, 61, 142 [1918]; **111**, 213 [1920].

<sup>281</sup>) Demnächst publizierte Arbeit von v. Antropoff u. Germann über die Bildung von  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  aus den Elementen.

<sup>282</sup>) O. Baudisch u. L. A. Welo, Naturwiss. **14**, 1005 [1926].

<sup>283</sup>) Es ist vielleicht von Interesse, darauf hinzuweisen, daß eine Überschlagsrechnung für das Verhältnis der in den Ecken und Kanten jener Mikrobausteine befindlichen Atome zu den in den Flächen der Einzelteilchen befindlichen Größenordnungsmaßig zu denselben Prozentzahlen führt, wie sie aus katalytischen Versuchen heraus sich für den „aktiven“ Bruchteil der Gesamtoboberfläche wirksamer Kontaktsubstanzen ergeben.

für ferromagnetische Substanzen wie Eisen und Eisenoxyde die Möglichkeit vor, diesen subtilen Unterschieden mittels magnetometrischer Methoden nachzuspüren<sup>282, 283</sup>). Eine Bekräftigung der aus den Beobachtungen der Adsorptions- und Katalyseeffekte hervorgehenden Annahmen über die „Uunausgeglichenheit“ der Grenzflächen gewisser fester Substanzen muß darin erblickt werden, daß Pohl<sup>284</sup>) auf völlig anderem Weg, nämlich an Hand eingehender Studien über den inneren und äußeren selektiven, lichtelektrischen Effekt an festen Körpern, zu denselben Schlußfolgerungen geführt wird<sup>285</sup>), auch Richardson<sup>286</sup>) kommt bei vergleichenden Untersuchungen über die Elektronenemission aus Oberflächen bei chemischen Angriff derselben einerseits, ihrer lichtelektrischen Beeinflussung andererseits, zu dem Schluß, daß Oberflächen Stellen erheblich verschiedener Beschaffenheit aufweisen müssen, die beim Ablauf chemischer Reaktionen sich bevorzugt betätigen. Auf Grund der beim Durchgang langsamer Kathodenstrahlen durch Metalle gemachten Beobachtungen schließt auch A. Becker<sup>286</sup>) auf das Vorhandensein einzelner Stellen besonderer Molekularstruktur an der Folienoberfläche. Das Wertvolle dieser Untersuchungen für die katalytische Forschung liegt wohl nicht nur in der qualitativen Bestätigung der oben geschilderten Annahmen über die Oberflächenstruktur, sondern auch darin, daß sie weitere Angaben über die Zahl und den Energieüberschuß jener ausgezeichneten Oberflächenpartien zu liefern imstande sind; Angaben, die sowohl für die Deutung des quantitativen<sup>287</sup>) als auch des qualitativen<sup>288</sup>) Verlaufs der katalytischen Umsetzung von großer Bedeutung sind.

Zusammenfassend kann etwa folgendes über den jetzigen Stand der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet der Katalyse gesagt werden:

Sowohl energetisch-statistische Betrachtungen allgemeiner Natur wie auch exakte reaktionskinetische Studien, sowie allgemeine Betrachtungen chemischer Art führen zu dem Bild, daß die katalytischen Vorgänge normale, aus mehr oder minder zahlreichen Folgeprozessen zusammengesetzte chemische Reaktionen sind, die unter vorübergehender Beteiligung des Katalysators verlaufen. Die für die Katalyse spezifische Geschwindigkeitssteigerung beruht darauf, daß alle diese Teilvergänge unter Benützung geringerer Aktivierungsenergien als bei der

<sup>282</sup>) Veill, Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 1028 [1926].

<sup>283</sup>) R. Pohl, Naturwiss. **14**, 214 [1926].

<sup>284</sup>) O. W. Richardson, Proceed. Roy. Soc., London (A) **115**, 20 [1927].

<sup>285</sup>) A. Becker, Ann. Physik Chem. **84**, 779 [1927].

<sup>286</sup>) Die von Pohl sowie von Gudden und Pohl experimentell weitgehend gestützte Ansicht, daß der selektive lichtelektrische Effekt der Einsteinischen Äquivalenzbeziehung folgt, bietet eine Handhabe dazu, auf Grund der spektralen Empfindlichkeit dieses Effektes Aussagen über das optische Verhalten (die „Farbe“) der ungesättigten Oberflächenatome zu machen; unmittelbare optische Messungen müssen infolge der in der Größenordnung eines Atomdurchmessers liegenden „Dicke“ der Oberflächenschichten versagen.

<sup>287</sup>) Die Zahl der „aktiven Stellen“ erlaubt eine Schätzung des eigentlich wirksamen Teils der Kontaktoboberfläche.

<sup>288</sup>) Die Kenntnis des Überschusses der „aktiven Stellen“ an freier Energie über die Fläche des Grundmaterials erlaubt auf Grund thermodynamischer Berechnung Aussagen darüber, inwieweit bestimmte, an der „Normalfläche“ nicht erfolgende Reaktionen an diesen „aktiven Stellen“ möglich sind und als katalytische Zwischenprozesse in Betracht kommen.

Nichtbeteiligung des Katalysators erfolgen; hierdurch ergibt sich die Forderung einer gewissen Labilität der Zwischenglieder des Reaktionsgeschehens. Letztere sind ganz allgemein als stoffliche Zusammensetzungen zu bezeichnen, bei denen infolge der spezifischen chemischen Affinitätskräfte (oder atomaren Kraftfelder) „empfindliche Stellen“ der angelagerten Moleküle bloßgelegt werden. Die Möglichkeit, durch Wahl geeigneter Katalysatoren jeweils verschiedene solcher empfindlicher Stellen bloßzulegen (spezifische Valenzen zu lockern), erklärt die in gewissen Fällen eintretende Reaktionslenkung. Über die Verknüpfung jener katalytischen Teilprozesse mit der chemischen Natur der Kontaktsubstanzen läßt sich noch sehr wenig aussagen, zumal da sich nicht nur reine Stoffe, sondern oftmals auch bestimmt zusammengesetzte Stoffgemische als sehr wirksame Katalysatoren erweisen, wobei die auffallenden Abweichungen von der Additivitätsregel auf individuelle Überlagerung der chemischen Affinitätskräfte schließen lassen. Etwas klarer liegen die Vorstellungen über den Einfluß der Oberflächenstruktur eines gegebenen Katalysators auf seine Aktivität. Es liegen zahlreiche Anzeichen dafür vor, daß dieser Einfluß sich nicht in dem rein quantitativen Faktor der Oberflächenausdehnung erschöpft, sondern daß graduelle Affinitätssteigerungen der vorliegenden Kontaktsubstanz infolge feinstruktureller

Eigenheiten ihrer Oberfläche in einem Spielraum möglich sind, der durch die Affinitäten einer ideal glatten Oberfläche einerseits, der dampfförmigen Katalysatorsubstanz andererseits begrenzt ist. Die zahlenmäßige Verteilung der durch Affinitätssteigerung ausgezeichneten Oberflächenpartien sowie der Grad der vorliegenden Affinitätssteigerung variiert mit den Herstellungsbedingungen des Kontaktes, bestimmt seine Güte, erklärt gewisse Züge der Vergiftungs- und Adsorptionsphänomene und läßt die systematische „Hochzüchtung“ von Kontaktsubstanzen als möglich erscheinen. Die für den Verlauf der heterogenen Katalysen maßgebenden Teilreaktionen spielen sich anscheinend in der Grenzflächenschicht ab; reaktionskinetische Studien werden darauf zielen müssen, die Vorgänge in diesen Schichten, losgelöst von den oft überlagernden Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten, in ähnlicher Weise klarzulegen, wie dies für homogene Gasreaktionen der Fall ist. Nur systematische, unter sorgfältigster Überwachung der Versuchsbedingungen und der chemischen Effekte ausgeführte Untersuchungen relativ einfacher Fälle werden es erlauben, auf dem Gebiet der Grenzflächenkinetik und dem der labilen Affinitätsäußerungen schrittweise vorwärtszukommen und das Ziel jeder gesicherten Theorie zu erreichen; bestimmte Voraussagungen zu machen.

[A. 34.]

## Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse. I.

Von Dr. ERWIN WENDEHORST.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

(Eingeg. 27. April 1928.)

Es ist eine verbreitete Erscheinung in der analytischen Literatur, daß die von verschiedenen Autoren veröffentlichten Resultate quantitativer Bestimmungsmethoden sich widersprechen, und daß der dadurch entfesselte Streit über die Brauchbarkeit bestimmter Verfahren trotz vielfacher Neubearbeitung sich oft jahrzehntelang hinzieht, ohne eine endgültige Lösung zu bringen. In den meisten dieser Fälle ist die Ursache der Unstimmigkeiten darin zu suchen, daß nicht genügende Rücksicht darauf genommen wurde, wie weit die Löslichkeit der Niederschläge durch vorhandene, zugefügte oder während der Fällung entstehende Stoffe beeinflußt wird.

Meine Versuche zeigen, daß dieser Einfluß häufig viel erheblicher ist, als man gewöhnlich annimmt. Es folgt daraus, daß gegen die Genauigkeit vieler Methoden — die meist an reinen Lösungen ausprobiert werden — Widerspruch erhoben werden muß, sobald sie unter nur wenig abweichenden Versuchsbedingungen, insbesondere schon bei sehr geringen Fremdsalz-Konzentrationen zur Anwendung gebracht werden.

Es sind wohl Literaturangaben<sup>1)</sup> vorhanden, die über die Unvollständigkeit einiger Sulfidfällungen bei Gegenwart von Neutralsalzen und Säuren berichten. Da es sich aber dabei um relativ große Mengen von Fremdsalzen handelte, wie sie praktisch nur selten vorkommen, so war es von vornherein durchaus nicht sicher,

<sup>1)</sup> Mertens, Pharmaz. Zentralhalle 34, 273 [1893]. Cuschmann, Ztschr. analyt. Chem. 34, 368 [1895]. W. Biltz u. Marcus, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 64, 236 [1909]. Dede u. Bonin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2327 [1922]. W. Biltz, ebenda 55, 3393 [1922]. Dede u. Becker, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 185 [1926].

dass unter normalen Bedingungen diese Einflüsse in merkbarer Weise zur Geltung kämen.

Ich beschäftige mich seit längerer Zeit mit dem Studium dieser Frage. Begonnen wurden die Untersuchungen mit den Carbonatfällungen des Cadmiums und Zinks. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden den Lösungen vor der Ausfällung verschiedene Mengen von Alkali- und Ammonsalzen zugesetzt. Durch die Ergebnisse läßt sich ein Bild gewinnen, wie weit sich die Anwesenheit von solchen Fremdsalzen, die bisher als für die Analyse unschädlich galten, innerhalb gebräuchlicher analytischer Verhältnisse auswirken kann. Sie sind so auffallend, daß ich auf sie aufmerksam mache, ohne zunächst die Ursachen der Abweichungen zu diskutieren, was erst nach weiteren im Gange befindlichen Untersuchungen geschehen soll. Auf Grund dieses Materials wird dann der Versuch gemacht werden, die unerwünschten Nebenreaktionen so weit aufzuklären, daß der Experimentator ihren Einfluß berücksichtigen kann.

### Versuche.

#### Fällung des Cadmiums als Carbonat:

Als Ausgangsmaterial wurde reinstes Cadmium „Kahlbaum“ gewählt, das nachweisbare Verunreinigungen nicht enthielt. Es wurde in Salpetersäure gelöst, und die überschüssige Säure wurde verdampft. Nach entsprechender Verdünnung enthielt die Lösung 0,3157 g CdO in 15 ccm. Die Lösungen wurden mit der gleichen Pipette bei 20° abpipettiert, auf genau 250 ccm verdünnt und in der Siedehitze in Platinschalen mit der eben nötigen Menge Ammoncarbonatlösung gefällt. Die gleiche Zeittafel der Fällungen wurde genau eingehalten. Filtriert wurde durch Membranfilter. Die gleich-