

## Die Kontaktfrage ein Gleichgewichtsproblem?

Von Prof. Dr. R. SCHENCK, Marburg.

(Eingeg. 18. Juli 1936.)

Vorgetragen in der Reihe „Zusammenfassende Fachvorträge“ auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 11. Juli 1936.

Wilhelm Ostwalds Auffassung der Katalysatoren und Kontaktmassen als Reaktionsbeschleuniger ist Gemeingut der Chemie geworden und ebenso die wichtige Erkenntnis, daß diese an dem reagierenden System keine Arbeit leisten und an den Affinitätsverhältnissen und Gleichgewichtsbeziehungen der Umsetzungsteilnehmer eine Verschiebung nicht hervorbringen.

Die großen Erfahrungen und technischen Erfolge von A. Mittasch und seinen Mitarbeitern aber haben gezeigt, daß sich die Rolle der Katalysatoren in der Beschleunigung nicht erschöpft, daß in vielen Fällen die Richtung der Umsetzung ein und desselben Anfangsgasgemisches durch die Natur der Kontaktmaterialien maßgebend beeinflußt wird. Wenn z. B. hochkomprimierte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische unter der Einwirkung von metallischem Eisen zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, in Gegenwart von Zinkoxydpräparaten dagegen zur Bildung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Substanzen angeregt werden, so werden die Katalysatoren zu Reaktionslenkern. Das Ideal wäre ihre Abstimbarkeit auf jeden gewünschten Reaktionsverlauf.

Die überwältigende Fülle der Erscheinungen, der man bei der Unzahl der auf Kontaktwirkung hin geprüften Stoffe und Stoffmischungen begegnete, ließ manchen der an der Arbeit Beteiligten an der Hoffnung verzweifeln, daß eine Methode zur theoretisch deduktiven Auffindung der bestgeeigneten Katalysatoren für eine gewünschte Reaktion gefunden werden könne. Den Wunsch aber, zu Gesichtspunkten zu gelangen, welche so wichtiges Werkzeug bewußt zu wählen gestatten, wird sich der Chemiker nicht nehmen lassen.

Von Beobachtungen und Erfahrungen auf anderem Gebiete geleitet, haben wir es deshalb gewagt, uns mit den festen Kontaktmassen einmal in ganz anderer Weise zu befassen, als es gemeinhin der Fall ist. Es bleibt uns ja immer die Möglichkeit, unsere Ergebnisse mit denen der kinetischen Methode zu vergleichen.

Der Einfachheit halber gehen wir von einem binären Gasgemisch aus, dessen Umsetzung wir erstreben, und das wir zu diesem Zwecke in Berührung mit einem festen Katalysator bringen. Wir betrachten diesen als den Vermittler und Überträger im chemischen Spiel der reagierenden Gase und nehmen an, daß er durch seine Art zu Zwischenreaktionen mit den Bestandteilen der Gasphase befähigt ist, so daß er im Wechsel den einen aufzunehmen und an den anderen abzugeben vermag.

Der glatte Austausch ist natürlich nur möglich, wenn die Haftfestigkeit des zu übertragenden Reaktionsteilnehmers am Kontakt bestimmte Grenzen nicht über- und unterschreitet. Im letzteren Falle wird er nicht aufgenommen, im ersteren schwer oder gar nicht abgegeben. Lockeres Haften und Umkehrbarkeit der heterogenen Zwischenreaktion aber stehen in enger Beziehung zueinander und bekanntermaßen tun das auch Umkehrbarkeit und Gleichgewicht.

Jetzt verstehen Sie, wohin ich hinauswill mit der Frage meines Themas. Wir haben sie zu prüfen, und dazu möchte ich Sie mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen über

solche Zwischenreaktionen und die physikalische Chemie der Kontaktmassen bekannt machen. Doch zuvor noch ein paar weitere Bemerkungen.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen bestehen die wirksamen Kontakte nicht aus Einstoff- sondern aus Mehrstoffsystemen. Aber auch bei den einheitlichen Stoffen bedarf es meist einer Vorbehandlung, wie der Feinverteilung auf großen Oberflächen, um ihre Wirksamkeit voll zu wecken.

Es ist sicher auffällig, daß durch Mischung und andere Maßnahmen die Zahl der brauchbaren Massen so stark vermehrt und ihre Wirkung bis zu früher ungeahnter Höhe gesteigert werden konnte. Wir bewundern den Eifer und die Geduld all der Männer, welche durch Probieren und Variieren und Wiederprobieren, durch rein versuchsmäßiges Vorgehen, so Wertvolles zutage gefördert haben. Aber der denkende Naturforscher hat das innere Bedürfnis und auch die Pflicht, nach den Ursachen all des Merkwürdigen zu fragen und Klarheit über die Gesetze, die da herrschen, zu gewinnen.

Ist es so, wie die Weiterverfolgung des oben ausgesprochenen Gedankens vermuten läßt, daß die kunstvolle und oft feinste Nebenumstände beachtende Zubereitung der Kontaktmassen nichts anderes bedeutet als die Abstimmung der Zwischenreaktionen und ihrer Affinitätsverhältnisse auf beste Resonanz mit der erstrebten Gasreaktion, dann tritt zu der qualitativen Frage nach der Art der Zwischenreaktionen noch die quantitative über die günstigste Haftungsstärke der reagierenden Gase in den Zwischenverbindungen.

Dadurch gewinnt die weitere Frage, durch welche Mittel und in welchem Maße man die Affinität von festen Stoffen gegenüber reagierenden Gasen beeinflussen kann, besondere Bedeutung und wird zu einem Hauptproblem, zu dessen Lösung wir im chemischen Institut der Universität Münster, welches ich bis vor kurzer Zeit leitete, durch experimentelle Studien an zweckmäßig gewählten, einfachen und übersichtlichen Beispielen einiges beizutragen versucht haben.

Wenn wir nach Prinzipien solcher Affinitätsbeeinflussung, etwa an Hand der Phasenregel, suchen, werden wir sicher gefühlsmäßig das außer acht lassen, was mit Feinverteilung und Oberflächenvergrößerung zu tun hat. Wohl wissen wir, wie günstig deren Wirkung ist; aber man ist geneigt, diese auf die starke Verbesserung der Reaktionsgelegenheit, welche an einer ausgedehnten Oberfläche selbstverständlich sehr vielmal größer ist als an einer beschränkten, und auf Gasadsorptionen an den aktiven Zentren im Sinne Taylors zurückzuführen. Zusehends aber hebt sich die Zahl erfahrener Forscher, welche die Gasadsorptionen mit chemischen Kräften in nahe Beziehung bringen.

An zwei Metallen haben wir nun den exakten experimentellen Beweis dafür erbringen können, daß feinere Verteilung sie unedler macht und Sintern die Pulver wieder veredelt. Die beiden Metalle waren

Palladium<sup>1)</sup> und Eisen<sup>2)</sup>, deren Affinität zum Sauerstoff sich bei dem Edelmetall direkt durch Bestimmung der Sauerstofftension, beim Eisen indirekt durch Messung des Gleichgewichtsverhältnisses  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , dessen Quadrat der Sauerstofftension proportional ist, bestimmen ließ. Gerade die Unterschiede der  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisse in den oxydativen Aufbaudiagrammen bei Eisenschwamm vor und nach dem Sintern und der Befund, daß in einem bei 600° aus Eisenoxyd durch Wasserstoff dargestellten Eisenschwamm sich etwa 10% besonders feinen Metalles befinden, welche unedler sind als die übrigen 90%, sind ein sichereres Zeichen für die stärker ausgeprägten Affinitäten feinzerteilter Stoffe

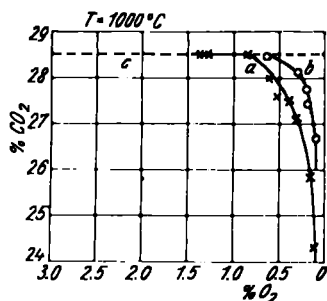


Abb. 1. Gleichgewichtslagen von Schwammeisen. a) kürzer erhitzt; b) länger erhitzt, gesintert; c) Gleichgewichtslage für kompaktes Eisen.

als die Adsorptionen (Abb. 1), zumal das Phänomen von beiden Reaktionsseiten her reproduzierbar ist.

Leider verbietet es uns die Zeit, auf diese interessanten Dinge näher einzugehen. Nur darauf möchte ich hinweisen, daß die erhöhte Affinität natürlich nicht nur dem Sauerstoff allein gegenüber besteht; ihre Erhöhung durch den Zerteilungsgrad ist ein allgemeines Phänomen und kann bei extremen Abweichungen vom Normalzustand Bindungsmöglichkeiten und chemische

Bilder ergeben, welche wir nach unseren Erfahrungen an kompaktem Material nicht für möglich halten würden. So gehen wir wohl nicht fehl, wenn wir auch die starken Adsorptionen von Wasserstoff und Stickstoff, wie sie *Frankenburger*<sup>3)</sup> bei seinem in Gegenwart von überschüssigem Kochsalz destillierten Eisen fand, auf das Wirken extremer Affinitätskräfte und die Bildung außergewöhnlicher und ungewohnter Verbindungen des Eisens zurückführen.

Die Feinverteilung wirkt also bindungsstärkend, deshalb ist dieses Mittel der Beeinflussung nicht zu empfehlen, wenn Gase zugegen sind, die auch in weniger dispersem Zustand Verbindungen mit dem Überträger eingehen. Unter Umständen werden sie durch den Beeinflussungsversuch so fest verhaftet, daß sie nicht mehr entziehbar sind, gewünschte Anlagerungen hindern und zu Katalysatorgiften werden. Aber dort, wo es sich darum handelt, Gase heranzuholen und in die Reaktion zu zwingen, ist ein hoher Verteilungsgrad des Kontaktes unentbehrlich.

Oft hat man beobachtet, daß Stoffe mit an sich schwachen katalytischen Eigenschaften vorzügliche Kontaktmassen ergeben, sobald man ihnen, häufig indifferent anmutende, **Zusätze** gibt. Und nicht selten liefern Mischungen überraschende Wirkungen, von denen an den Komponenten gar nichts zu beobachten ist. Die Ursache solcher „Promotoren“-Wirkung ist oft rätselhaft und kann sicher nicht verstanden werden ohne enge Vertrautheit mit den Vorgängen im festen Zustand.

Was sich zwischen festen Stoffen ereignen kann, läßt sich im großen und ganzen übersehen, nachdem uns die Metallkunde Systeme kennen gelehrt hat, bei denen ganz analoge Probleme auftraten. Verständlich ist uns das ohne weiteres für metallische Mischkatalysatoren, es gilt aber auch weitgehend für Kontaktmassen beliebiger Art.

<sup>1)</sup> R. Schenck u. F. Kurzen, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 97 [1934].

<sup>2)</sup> R. Schenck, Th. Dingmann, P. H. Kirscht u. H. Wesselkock, ebenda, **182**, 97 [1929].

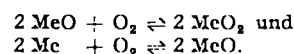
<sup>3)</sup> W. Frankenberger, K. Mayrhofer u. E. Schwamberger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37**, 473 [1931].

Ihre Komponenten können

1. unverändert nebeneinander liegen bleiben,
2. chemische Verbindungen miteinander bilden,
3. vollkommen oder unvollkommen isomorph miteinander sein, d. h. vollkommene oder partielle Mischkristalle bilden und
4. aneinander adsorbiert sein.

Für uns steht im Vordergrund die Frage, wie sich diese Phasenänderungen auf die Gasatmosphäre auswirken. Verhältnismäßig einfach erhält man die Antwort darauf aus der Beobachtung von Systemen, bei denen zwischen Bodenphasen und Atmosphäre Sauerstoff ausgetauscht wird. Bei einigen ließen sich die Gleichgewichtssauerstofftensionen durch direkte manometrische Messung, bei anderen indirekt durch die Analyse von  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gleichgewichten verfolgen, wobei das Quadrat der genannten Verhältnisse den Sauerstoffdrucken proportional läuft.

Zwei schematische Gleichungen, in denen Me ein zweiwertiges Metall bedeutet, sollen zu unserer Orientierung über die Bedingungen der Sauerstofflockerung und Sauerstoffbindung dienen.

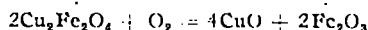
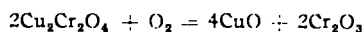


Beim Fehlen von Zusätzen entspricht im einfachsten Falle, d. h. wenn die festen Phasen einander nicht beeinflussen, nach der Phasenregel jeder Temperatur eine bestimmte Sauerstofftension. Vorbedingung für einen Einfluß des Zusatzes auf die Sauerstofftension ist, daß er mit einer oder mit mehreren festen Phasen des Grundsystems eine der oben aufgezählten Reaktionen eingeht. Um die Sache nicht zu stark zu verwickeln, wollen wir uns auf den einfachsten Fall beschränken — die Reaktionsfähigkeit des festen Zusatzes entweder mit Me oder MeO oder  $\text{MeO}_2$ . Welcher Art der Angriff ist — ob Verbindungs- oder Mischkristallbildung oder Adsorption — ist für die Richtung des Einflusses ohne Bedeutung. Wesentlich dagegen ist, ob die Festreaktion auf der linken (Gas) oder der rechten Seite erfolgt. Links tritt durch die neue Affinität zwischen den festen Stoffen eine Schwächung der Affinität gegenüber dem Sauerstoff ein, die Tension steigt, der Sauerstoff ist lockerer als vorher. Reagiert dagegen die feste Phase rechts mit dem Zusatz, so wird der Sauerstoff fester gebunden, seine Tension sinkt. Der Erhöhung der Sauerstofftension entspricht bei der indirekten Methode eine Erhöhung des Kohlendioxydgehaltes einer  $\text{CO}_2/\text{CO}$  Gleichgewichtsatmosphäre. Ob die eindeutige Beziehung zwischen Tension und Temperatur erhalten bleibt, richtet sich nach der Phasenregel. Es kommt darauf an, ob nach Hinzufügung der Zusatzkomponente drei oder infolge von Mischkristallbildung nur zwei Bodenphasen vorhanden sind. Im ersten Falle bleibt die Tension eindeutig von der Temperatur abhängig, im zweiten Falle wird das System bivariant, und die Tension variiert auch bei konstanter Temperatur mit der Zusammensetzung der Mischkristallphase. Es ist aber gar nicht ausgeschlossen, daß gerade bivariate Systeme als Katalysatoren wegen der Breite ihrer Wirkung besondere Vorteile bieten. (Auf die Erörterung anderer noch möglicher Fälle wollen wir an dieser Stelle verzichten.)

Die Größe der Einflüsse wird im wesentlichen durch die chemische Natur des Zusatzes bedingt. Zur Illustration des Gesagten möchte ich nun über einige Untersuchungen berichten, welche ich mit einer Reihe von Mitarbeitern in Münster durchgeführt habe.

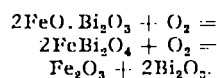
Uns allen bekannt sind die oxydierenden Eigenschaften des Kupferoxydes, welche wir in der Elementaranalyse nützen. Daß sie sich durch Chromoxydzusatz wesentlich steigern lassen, ist ebenfalls eine alte Erfahrung, und daß die Sauerstofftension dieses Gemisches erheblich über der

des Kupferoxydes liegt, haben L. und P. Wöhler<sup>4)</sup> bereits vor Jahren festgestellt. Bei der systematischen Durch-  
arbeitung der Frage hat sich nun ergeben<sup>5)</sup>, daß viele  
Sesquioxide in gleichem Sinne, wenn auch nicht so kräftig,  
wie Chromoxyd wirken. Die Einflüsse wachsen in der  
Reihenfolge Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Mangan-  
oxyd, Chromoxyd und sind durch Verbindungsbildung zwischen  
dem Sesquioxid und dem Kupferoxydul bedingt. Die  
Reaktionsgleichungen sind zu schreiben:



Wir sehen die Verbindung mit dem Zusatz auf der linken,  
der Gasseite, auftreten, die Systeme sind univariant; die  
gegenseitige Lage der Tensionskurven zeigt uns Abb. 2.  
Das Kupferoxyd-Chromoxydgemisch ist schon vielfach  
als Oxydationskatalysator verwendet worden.

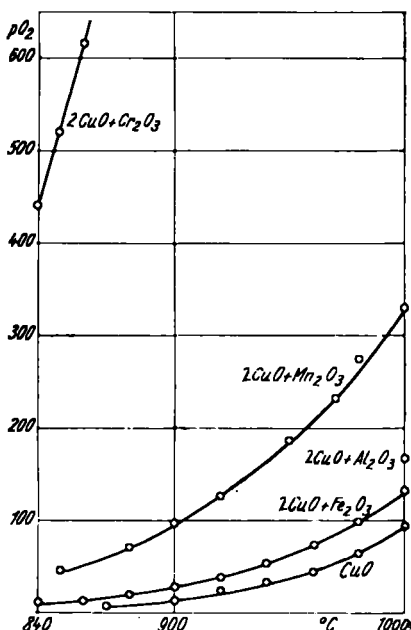
Grundsätzlich ähn-  
lich scheinen die Ver-  
hältnisse bei dem Eisen-  
oxyd-Wismutoxyd-Ka-  
talsator für die Am-  
moniakverbrennung zu  
liegen, dessen charak-  
teristische Zwischen-  
reaktion folgender-  
maßen zu formulieren  
sein dürfte:



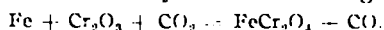
Alle diese Systeme zeigen  
gegenüber dem Grund-  
system eine Lockerung  
des Sauerstoffs.

Dagegen sinkt die  
Sauerstofftension bei  
Verbindungsbildung  
rechts. Solche Fälle  
sind uns bei der Re-  
duktion der Eisenoxyde  
zum Metall mehrfach

Abb. 2. Sauerstofftensionen der  
Systeme  
 $4\text{CuO} + 2\text{X}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{X}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$



begegnet. Der Chromeisenstein ist z. B. wesentlich schwerer  
reduzierbar als das Eisenoxydul bzw. der sog. Wüstit



und auch das Dicalciumferrit ist schwieriger in Metall  
überführbar als der Wüstit



was aus der Abb. 3 ohne weiteres abzulesen ist.

Das Cerdioxyd  $\text{CeO}_2$  ist ein verhältnismäßig schwaches  
Oxydationsmittel, welches sich durch Kohlenoxydgas nur  
sehr unvollständig zu einem niederen Oxyd reduzieren läßt.  
Sehr viel stärker wird der Effekt<sup>6)</sup>, wenn wir ihm ein Sesqui-  
oxyd zumischen, mit dem das Cersesquioxid  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Misch-  
kristalle bilden kann. Zu diesen gehört die Tonerde. Die  
graphische Darstellung unserer Ergebnisse zeigt Abb. 4.  
Wir erkennen den Einfluß des Mischungsverhältnisses der  
beiden Oxyde (bivariantes Gleichgewicht) und die Fähig-  
keit des Cerdioxyds, unter diesen Umständen Kohlen-  
monoxyd vollständig zum Kohlendioxyd aufzuoxydieren.  
Wollen wir Ceroxyd in der Elementaranalyse als Überträger  
verwenden, dürfen wir die Tonerde oder Tonscherben  
nicht vergessen.

<sup>4)</sup> L. u. P. Wöhler, Z. physik. Chem. **62**, 440 [1908].

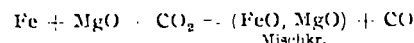
<sup>5)</sup> R. Schenck u. F. Kurzen, bisher unveröffentlicht.

<sup>6)</sup> R. Schenck u. H. Roters, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 65 [1933].

Überraschenden Erscheinungen begegnen wir<sup>7)</sup> bei Mi-  
schungen von Kupferoxyd oder auch Kupferoxydul mit  
Edelmetallen, Gold, Palladium oder Platin. Selbst das  
niedere Oxyd, dessen Sauerstofftension man bis zu hohen  
Temperaturen nicht direkt bestimmen kann, entwickelt mit  
einem Überschuß der Edelmetalle Sauerstoff, so kräftig,  
daß man bei einem Mischungsverhältnis  $\text{Au} : \text{Cu}_2\text{O} = 6 : 1$   
und der Temperatur  $950^\circ$  Tensionen von über 500 mm beobachten  
kann. Im Verein mit Edel-  
metallen wird also das Kupfer-  
oxyd ein sehr starkes Oxy-  
dationsmittel. Das Oxydul ist  
unter so hohen Sauerstoffkon-  
zentrationen nicht mehr beständig;  
die Triebkräfte für die Sauer-  
stoffverdrängung werden durch  
die Legierungsbildung (Misch-  
kristalle) und die innermetalli-  
schen Affinitäten zwischen Kup-  
fer und Edelmetall geliefert, die  
so stark sind, daß sie mit der  
Verwandtschaft des Sauerstoffs  
zum Kupfer in Wettbewerb treten können. Das Loch  
im Platintiegel, welches der Praktikant beim Glühen  
von Kupferoxyd nicht selten beobachtet, dürfte weniger  
von einer reduzierenden Flamme als von der eben ge-  
schilderten Reaktion herrüh-  
ren. Sie läßt sich formulieren

( $2\text{Cu}, \text{nPt}$ )<sub>leg.</sub> +  $\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{nPt}$   
und folgt ganz unserem  
Schema. Auch über den re-  
lativen Einfluß der Edel-  
metalle haben sich aus unseren  
Messungen Schlüsse ziehen  
lassen; er ist am stärksten  
beim Platin, dann folgen  
Palladium und Gold. Wir  
erkennen das an den  
voneinander verschiedenen  
Mischungsverhältnissen der  
Legierungen, welche mit  $\text{CuO}$ ,  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  und der Sauerstoff-  
atmosphäre im Gleichgewicht  
stehen. Die kupferreichsten  
sind die Platinlegierungen.

Magnesiumoxyd<sup>8)</sup> und  
Manganoxydul<sup>9)</sup>, die mit  
Eisenoxydul isomorph sind, erschweren die Reduktion  
zum Eisenmetall, weil sie das Eisenoxydul stabilisieren  
(Isomorphie rechts)



die Sauerstofftension bzw. das Verhältnis  $\text{CO}_2/\text{CO}$  nicht.  
(Vgl. Abb. 5.)

Im Zuge dieser Untersuchungen erkannten wir die  
Notwendigkeit<sup>10)</sup>, den Isomorphieeinflüssen noch weiter  
nachzugehen und ihre Abhängigkeit von den kristall-  
chemischen Größen zu studieren. Dazu eigneten sich vor  
allem Nickel- und Kobaltoxydul, die mit Eisen und Mangan-  
oxydul sowie mit Magnesium- und Calciumoxyd isomorph  
sind und von diesen stabilisiert werden. Alle sind kubisch-  
flächenzentriert und haben Steinsalzyp, unterscheiden sich

<sup>7)</sup> R. Schenck u. W. Meier, bisher unveröffentlicht.

<sup>8)</sup> R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. allg. Chem. **166**,  
148, [1927].

<sup>9)</sup> R. Schenck, H. Franz u. H. Willecke, ebenda **184**, 1 [1929].

<sup>10)</sup> R. Schenck u. H. Wesselkock, ebenda **184**, 39 [1929].

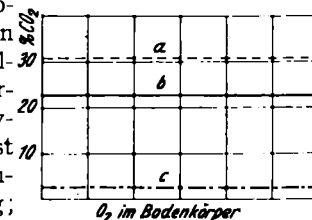


Abb. 3. Einfluß von  $\text{CaO}$   
bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf das Gleich-  
gewicht

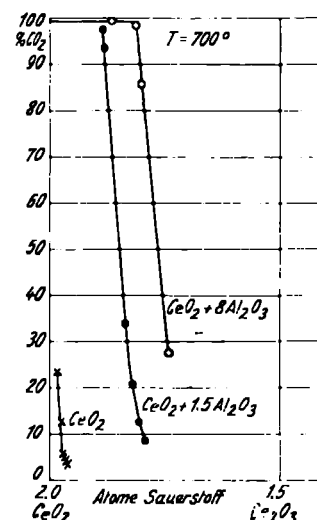
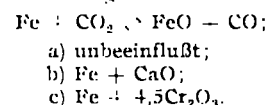


Abb. 4. Einfluß des Aluminium-  
oxyds auf das Gleichgewicht  
 $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CeO}_2 + \text{CO}$

aber durch ihre Gitterabstände. Wovon hängt nun unter sonst vergleichbaren Umständen die Stabilisierung und die zwangsläufig damit verknüpfte Reduktionserschwerung und Sauerstofftensionssenkung ab? Die Gitterabstände in Å für die sechs Oxyde sind die folgenden:

NiO	MgO	CoO	FeO	MnO	CaO
4,17	4,20	4,24	4,29	4,40	4,79 Å

Da die Neigung zur Mischkristallbildung gewöhnlich um so größer zu sein pflegt, je näher die Gitterabstände einander

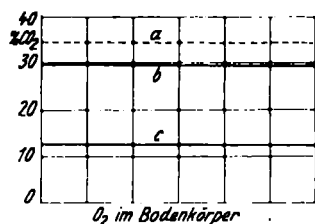


Abb. 5. Einfluß von MgO auf Gleichgewicht

$\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$

- a) unbeeinflusst;  
b)  $4\text{Fe} + \text{MgO}$ ;  
c)  $\text{Fe} + 5,5\text{MgO}$ .

liegen, so erwarteten wir sowohl für das Nickel- wie für das Kobaltoxydul den stärksten Stabilisierungs- usw. Effekt bei Mischung mit Magnesia, einen geringeren bei ihrem Ersatz durch Manganoxxydul und den schwächsten beim Kalk. Abb. 6 zeigt uns aber eine ganz andere Reihenfolge der Beeinflussung; am wirksamsten erweist sich stets das Manganoxxydul sowohl gegenüber dem Oxydul des Kobalts wie gegenüber dem des edleren Nickel.

Die Einflüsse der Magnesia und die sehr geringen, aber nachweisbaren des Kalks entsprechen der Erwartung. Die überraschend großen des Manganoxxyduls sind spezifisch; man pflegt sie in der Kristallchemie als „Polarisationen“ zu bezeichnen.

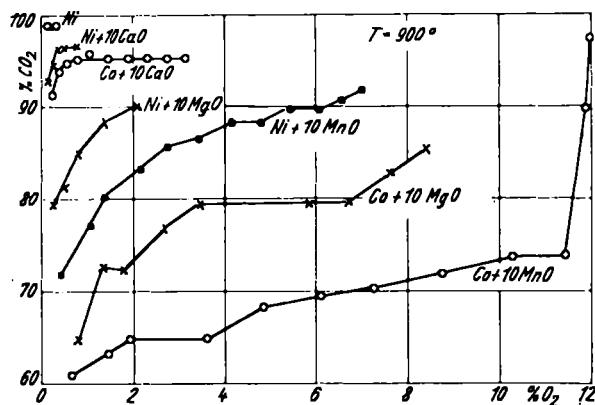


Abb. 6. Unedlerwerden von Ni und Co in Gegenwart von CaO, MgO, MnO.

Im gleichen Sinne wirkt nach unseren Ausführungen auch die Bildung von Kobalt- und Nickelspinell ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) durch Zuschlag von Aluminiumoxyd. Eine noch weitergehende Verfestigung erreicht man durch Überlagerung mit Magnesiumspinell, welcher den beiden Schwermetallspinellen isomorph ist. Dadurch gelang es uns, die Sauerstofftension des Nickeloxyduls bis auf  $\frac{1}{50000}$  ihres ursprünglichen Betrages herabzudrücken (Abb. 7).

Als Sauerstoffüberträger würden solche Systeme sicher nicht brauchbar sein; es war ja aber auch gar nicht unsere Absicht, Katalysatoren herzustellen; wir wollten vielmehr die Prinzipien kennenlernen, welche die Sauerstofffestigkeit in die für Übertragungszwecke günstigste Lage zu bringen gestatten. Dazu sind auch Erfahrungen über schädliche Einflüsse wertvoll.

In der organischen und Biochemie spielt die katalytische Wirkung adsorbierter Stoffe eine bedeutsame Rolle, deshalb war es uns besonders wertvoll, daß sich Palladium-

oxydul in bequemer Weise auf Silicagel niederschlagen und nach dem Trocknen auf seine Sauerstofftensionsverhältnisse untersuchen ließ. Kocht man eine Suspension von Silicagel in Wasser mit Palladonitratlösung, so schlägt sich Palladiumoxydul auf dem Gel nieder, daneben entsteht Palladiumoxydulmohr. Ein beträchtlicher Anteil des Präparates zeigt bei dem systematischen Sauerstoffabbau niedrigere Tensionen als das normale PdO/Pd-System. Bei der Reduktion

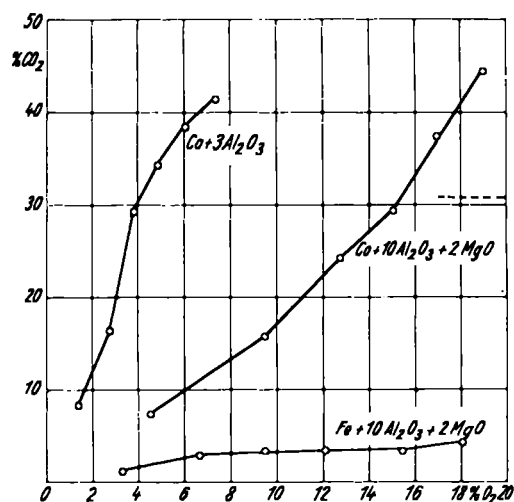


Abb. 7. Einfluß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. von  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  auf das Gleichgewicht  $\text{Co} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{CO}$  und  $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$ . Normallagen 95,1%  $\text{CO}_2$  und 30,8%  $\text{CO}_2$ . (Co) (Fe)

entsteht Palladiummohr, welcher sich sintern läßt und dann bei der Oxydation normale Tensionwerte liefert. Es bleibt aber ein nicht sinterbarer Anteil, welcher am Gel festhaftet und dauernd unedler bleibt. Daraus geht hervor, daß auch die adsorbierten Stoffe eine Veränderung ihrer Affinitäts-

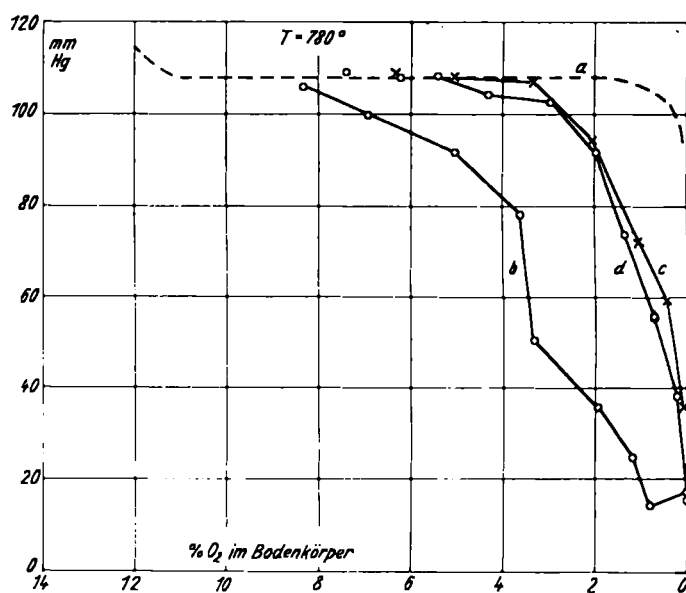


Abb. 8. Einfluß der Adsorption von PdO an  $\text{SiO}_2$  auf die Gleichgewichtslage PdO/Pd  
a) ohne  $\text{SiO}_2$ ; b) frisches Präparat auf  $\text{SiO}_2$ ; c u. d) gesintert auf  $\text{SiO}_2$ .

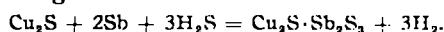
verhältnisse erfahren, welche den oben aufgestellten Richtungsregeln folgt (Abb. 8).

So hat uns die Untersuchung von Systemen mit beweglichem Sauerstoff Wege und Möglichkeiten kennen gelehrt, diesen beweglichen Teil zu lockern oder fester zu

<sup>11)</sup> R. Schenck u. H. Wesselkock, Z. anorg. allg. Chem. 184, 50 [1929].

binden. Natürlich ist die Gültigkeit der dort gewonnenen Erfahrungen nicht auf ein Element beschränkt, vielmehr hat uns ein reiches Beobachtungsmaterial bestätigt, daß sie ganz allgemeiner Anwendung fähig sind. Insbesondere haben uns Systeme mit beweglichem Schwefel beschäftigt, die sich durch  $\text{SH}_2/\text{H}_2$ -Gleichgewichte und solche mit beweglichem Carbidkohlenstoff, die sich durch  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Gleichgewichte ausgezeichnet studieren ließen. Nur wenige Beispiele seien noch aufgeführt.

Antimon- und Wismutsulfid<sup>12)</sup> lassen sich durch andere Schwermetallsulfide, wie  $\text{Cu}_2\text{S}$  oder  $\text{PbS}$ , infolge von Verbindungsbildung stabilisieren



Solcher Verbindungen gibt es eine große Zahl; bei allen liegt das Verhältnis  $\text{SH}_2/\text{H}_2$  tiefer als bei den un- vermischten Sulfiden  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

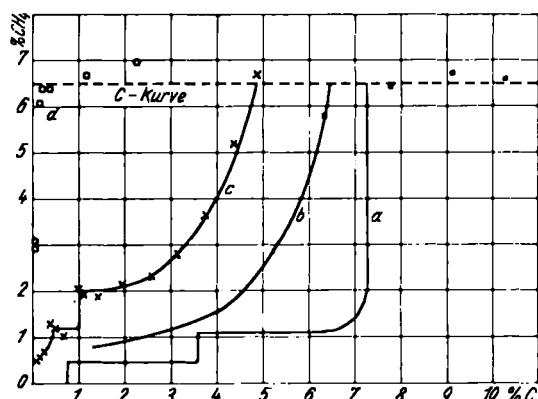


Abb. 9. Lockerung des Carbidkohlenstoffes in  $\text{Mn}_3\text{C}$  durch Kupfer; a) Mn-C; b) Mn:Cu = 1:1; c) Mn:Cu = 1:2; d) Mn:Cu = 1:5.

Sehr schön läßt sich weiter die Lockerung des Kohlenstoffes im Mangancarbid<sup>13)</sup> durch steigende Mengen metallischen Kupfers verfolgen



Mit steigendem Kupfergehalt erhöht sich bei vergleichbaren Gasdrücken und Temperaturen der Methangehalt der Gleichgewichtsatmosphäre, um sich schließlich dem  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Wert des elementaren Kohlenstoffs zu nähern. Sehr klar ergibt sich das aus der graphischen Darstellung des Kohlungsverlaufes von Cu, Mn-Mischungen (Abb. 9).

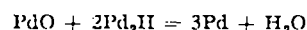
Vielleicht ist hier der Hinweis angebracht, daß Ni-Mn- und Co-Mn-Kontakte bei der Benzinsynthese von Fischer-Tropsch eine nicht unwesentliche Rolle gespielt haben und

<sup>12)</sup> R. Schenck u. J. Hofmann, bisher unveröffentlicht. R. Schenck u. W. Kroos, bisher unveröffentlicht.

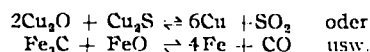
<sup>13)</sup> R. Schenck, N. G. Schmahl u. O. Ruetz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

daß bei ihnen die Lockerhaltung des Carbidkohlenstoffes mit der Wirksamkeit aufs engste zusammenhängen dürfte.

Bei Beginn meiner Ausführungen streifte ich den Mechanismus und die Typen der Zwischenreaktionen. Bei allen Beispielen, die ich brachte, handelt es sich um das Beweglicher- oder Unbeweglichermachen stets nur einer Stoffart, die übertragen wird. Es sind aber auch Fälle denkbar, in denen gleichzeitig und unabhängig von einander zwei Moleküllarten, deren Umsetzung man anstrebt, mit dem Kontakt Zwischenstoffe bilden, die als getrennte Bodenphasen auftreten und jede für sich relativ stabil sein können. Wenn sie mit einander reagieren, wird der Kontakt unter Gasentwicklung zu neuer Aufnahme wieder freigegeben. Vor allem kann dieser Übertragungstyp — wenn auch nicht ausschließlich — bei metallischen Kontakten in die Erscheinung treten, falls die Reaktion der Zwischenkörperphasen exotherm oder schwach endotherm verläuft. Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an fein verteiltem Palladium dürfte hierher gehören; bringt man Palladiumoxydul und Palladiumwasserstoff, die — in getrennten Teilen einer evakuierten Apparatur aufbewahrt — beständig sind, durch Beseitigung der Wand zusammen, glühen sie auf unter Bildung von Wasser und Freigabe des Palladiummetalles. Durch die Formel



werden wir unwillkürlich an die Frisch- und Röstreaktionen der Metallurgie erinnert, etwa an die umkehrbaren Umsetzungen



Zunächst mag es genügen, auf die Möglichkeit auch dieses Reaktionstyps hinzuweisen, dessen Behandlung dem Gleichgewichtsforscher keine Schwierigkeiten macht. Auch bei ihm sind Lockerungs- wie Stabilisierungsmöglichkeiten vorauszusehen.

Durch das umfangreiche Beobachtungsmaterial, welches ich Ihnen vorführte, hoffe ich Sie davon überzeugt zu haben, daß die Kontaktkunde ein Anwendungsgebiet der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten, ganz ähnlich der Legierungskunde, ist. Beide berühren sich in den Fragen, welche die Metallkatalysatoren betreffen; während aber die Metallkunde, welche naturgemäß auf Struktur und Eigenschaften des technischen Werkstoffes sieht, sich nur mit den Vorgängen in den Bodenphasen befaßt, fragt die Kontaktkunde weiter nach den Beziehungen zur Gasphase. Dadurch stellt sie sich neben die Thermodynamik der metallurgischen Vorgänge, mit der sie viele Probleme gemein hat und aus der sie eigentlich, wenn ich auf meinen Arbeitsweg zurückblicke, hervorgegangen ist. [A. 89.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutscher Kälteverein und Ausschuß für die Forschung in der Lebensmittelindustrie beim V.D.I., V.D.CH. und D.K.V.

Tagung in Karlsruhe am 25. und 26. Mai 1936.

Vorträge im Forschungsausschuß am 25. Mai 1936.

Die Tagung begann mit der feierlichen Eröffnung des neu errichteten Reichsinstitutes für Lebensmittelfrischhaltung durch Prof. Dr. R. Plank, Karlsruhe. Dieses Reichsinstitut wurde auf dem Gelände der Technischen Hochschule Karlsruhe erbaut und soll unter Übernahme und Erweiterung eines bisher vom Kältetechnischen Institut dieser Hochschule gepflegten Arbeitsgebietes alle Fragen untersuchen, die mit der Kallagerung von Lebensmitteln in Zusammenhang stehen.

Die Untersuchungen werden im engsten Einvernehmen mit dem Reichsernährungsministerium und dem Reichsnährstand durchgeführt.

Nach verschiedenen Dank- und Begrüßungsansprachen ergriff Prof. Plank das Wort zu seinem Festvortrag über „Wissenschaftliche Forschung auf Grenzgebieten“<sup>1)</sup>.

Prof. Dr. Reiter, Präsident des Reichsgesundheitsamts: „Ziele und Wege ernährungswissenschaftlicher Forschungen unter besonderer Berücksichtigung der Beschaffung und Erhaltung einheimischer Lebensmittel.“ (Vorgetragen von Oberregierungsrat Dr. Merres, Berlin.)

Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung wurde ausgeführt, daß unter besonderer Beteiligung des Reichsgesund-

<sup>1)</sup> Ein Bericht dieses Vortrages ist abgedruckt im „Deutschen Chemiker“ 2, 41 [1936], Beilage zu dieser Ztschr. 49, Heft 27 [1936].