

## 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 Ge meingut 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 Anfangsgasmisches durch die Natur der Kontaktmaterialien maßgebend beeinflußt wird. Wenn z. B. hochkomprimierte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische unter der Einwirkung von metallischen 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 Abstimmbarkeit 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 ersten schwer oder gar nicht abgegeben. Lockeres Haften und Umkehrbarkeit der heterogenen Zwischenreaktion aber stehen in enger Beziehung zueinander und bekanntermaßen tuen 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 oxydatischen Aufbaudiagrammen bei Eisenschwamm vor und nach dem Sintern und der Befund, daß in einem bei  $600^\circ$  aus Eisenoxyd durch Wasserstoff dargestellten Eisenschwamm sich etwa 10% besonders feinen Metalle befinden, welche unedler sind als die übrigen 90%, sind ein sichereres Zeichen für die stärker ausgeprägten Affinitäten feinzerteilter Stoffe

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 Zer teilungsgrad ist ein allgemeines Phänomen und kann bei extremen Abweichungen vom Normalzustand Bindungsmöglichkeiten und chemische

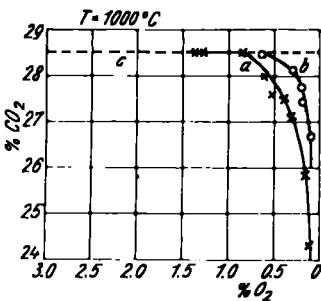


Abb. 1. Gleichgewichtslagen von Schwammisen. a) kürzer erhitzt; b) länger erhitzt, gesintert; c) Gleichgewichtslage für kompaktes Eisen.

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 Frankenberger<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 Zustande 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. Kirsch u. H. Wesselkock, ebenda, 182, 97 [1929].

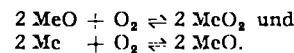
<sup>3)</sup> W. Frankenberger, K. Mayrhofer u. E. Schwamberger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 473 [1931].

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 Sauerstoffdrücken proportional läuft.

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

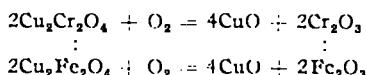


Beim Fehlen von Zusätzen entspricht im einfachsten Falle, d. h. wenn die festen Phasen einander nicht beeinflussen, nach der Phasenregel jeder Temperatur eine bestimmte Sauerstofftension. Vorbedingung für einen Einfluß des Zusatzes auf die Sauerstofftension ist, daß er mit einer oder mit mehreren festen 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  $\text{MeO}$  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 Reaktion 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 bivariante 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.

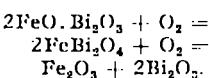
Uns allen bekannt sind die oxydierenden Eigenschaften des Kupferoxydes, welche wir in der Elementaranalyse nützen. Daß sie sich durch Chromoxydzusatz wesentlich steigern lassen, ist ebenfalls eine alte Erfahrung, und daß die Sauerstofftension dieses Gemisches erheblich über der

des Kupferoxydes liegt, haben L. und P. Wöhler<sup>4)</sup> bereits vor Jahren festgestellt. Bei der systematischen Durcharbeitung 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, Manganoxyd, Chromoxyd und sind durch Verbindungsbildung zwischen dem Sesquioxid und dem Kupferoxyd bedingt. Die Reaktionsgleichungen sind zu schreiben:



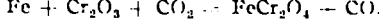
Wir sehen die Verbindung mit dem Zusatz auf der linken, der Gasseite, auftreten, die Systeme sind univariant; die gegenseitige Lage der Tensionskurven zeigt uns Abb. 2. Das Kupferoxyd-Chromoxydgemisch ist schon vielfach als Oxydationskatalysator verwendet worden.

Grundsätzlich ähnlich scheinen die Verhältnisse bei dem Eisenoxyd-Wismutoxyd-Katalysator für die Ammoniakverbrennung zu liegen, dessen charakteristische Zwischenreaktion folgendermaßen zu formulieren sein dürfte:

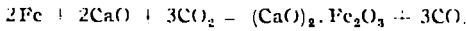


Alle diese Systeme zeigen gegenüber dem Grundsystem eine Lockerung des Sauerstoffs.

Dagegen sinkt die Sauerstofftension bei Verbindungsbildung rechts. Solche Fälle sind uns bei der Reduktion der Eisenoxide zum Metall mehrfach 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 Sesquioxid zuminnen, mit dem das Cersesquioxid  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Mischkristalle 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 Fähigkeit des Cerioxyds, unter diesen Umständen Kohlenmonoxyd vollständig zum Kohlendioxyd aufzuoxydieren. Wollen wir Ceroxyd in der Elementaranalyse als Überträger verwenden, dürfen wir die Tonerde oder Tonscherben nicht vergessen.

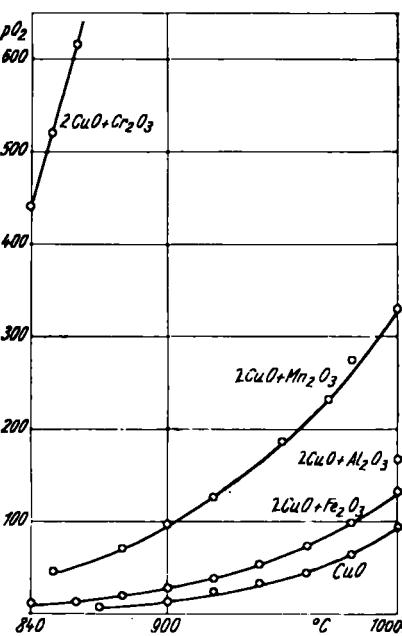
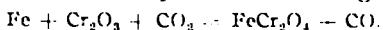
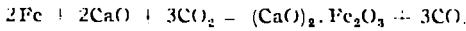


Abb. 2. Sauerstofftensionen der Systeme  
 $4\text{CuO} - 2\text{X}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{X}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ .

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.

Überraschenden Erscheinungen begegnen wir<sup>7)</sup> bei Mischungen 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 Edelmetallen wird also das Kupferoxyd ein sehr starkes Oxydationsmittel. Das Oxydul ist unter so hohen Sauerstoffkonzentrationen nicht mehr beständig; die Triebkräfte für die Sauerstoffverdrängung werden durch die Legierungsbildung (Mischkristalle) und die innermetallischen Affinitäten zwischen Kupfer 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 geschilderten Reaktion herrühren. Sie läßt sich formulieren

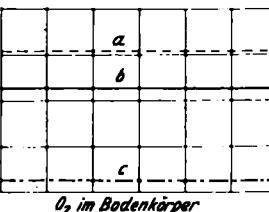
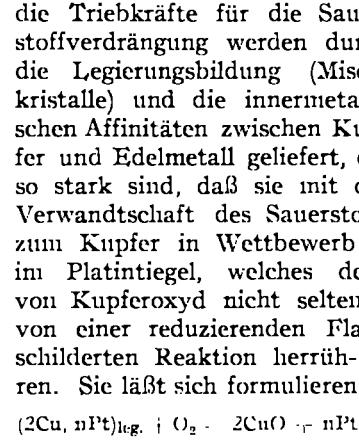
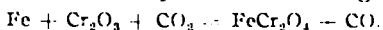


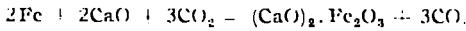
Abb. 3. Einfluß von  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf das Gleichgewicht

- Fe :  $\text{CO}_2 \sim \text{FeO} - \text{CO}$ ;  
 a) unbeeinflußt;  
 b)  $\text{Fe} + \text{CaO}$ ;  
 c)  $\text{Fe} + 4,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Die Sauerstofftensionen der Systeme zeigen gegenüber dem Grundsystem eine Lockerung des Sauerstoffs. Dagegen sinkt die Sauerstofftension bei Verbindungsbildung rechts. Solche Fälle sind uns bei der Reduktion der Eisenoxide zum Metall mehrfach 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 Cerioxyd  $\text{CeO}_2$  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 Sesquioxid zuminnen, mit dem das Cersesquioxid  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  Mischkristalle 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 Fähigkeit des Cerioxyds, unter diesen Umständen Kohlenmonoxyd vollständig zum Kohlendioxyd aufzuoxydieren. Wollen wir Ceroxyd in der Elementaranalyse als Überträger verwenden, dürfen wir die Tonerde oder Tonscherben nicht vergessen.

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



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 kristallchemischen Größen zu studieren. Dazu eigneten sich vor allem Nickel- und Kobaltoxydul, die mit Eisen und Manganoxydul sowie mit Magnesium- und Calciumoxyd isomorph sind und von diesen stabilisiert werden. Alle sind kubisch-flächenzentriert und haben Steinsalztyp, 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].

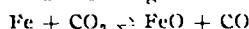
aber durch ihre Gitterabstände. Wovon hängt nun unter sonst vergleichbaren Umständen die Stabilisierung und die zwangsläufig damit verknüpfte Reduktionserschwerung und Sauerstofftensionssenkung ab? Die Gitterabstände in Å für die sechs Oxyde sind die folgenden:

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 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 Manganoxydul und den schwächsten beim Kalk.



Abb. 5. Einfluß von MgO auf Gleichgewicht



- a) unbeeinflußt;
- b) 4Fe + MgO;
- c) Fe + 5,5MgO.

Abb. 6 zeigt uns aber eine ganz andere Reihenfolge der Beeinflussung; am wirksamsten erweist sich stets das Manganoxydul 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 Manganoxyduls sind spezifisch; man pflegt sie in der Kristallchemie als „Polarisationen“ zu bezeichnen.

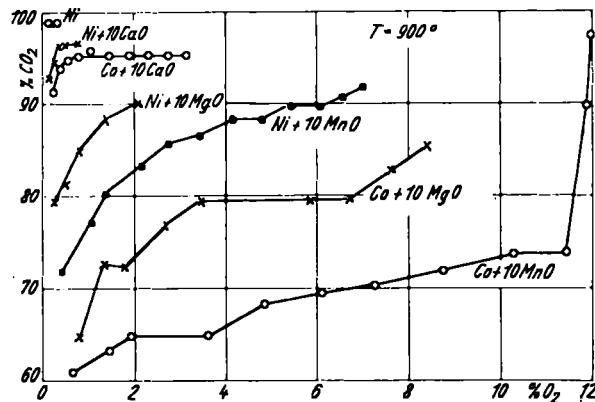


Abb. 6. Unedlerwerden von Ni und Co in Gegenwart von CaO, MgO, MnO.

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  $1/50000$  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 adsorbiertener Stoffe eine bedeutsame Rolle, deshalb war es uns besonders wertvoll, daß sich Palladium-

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

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

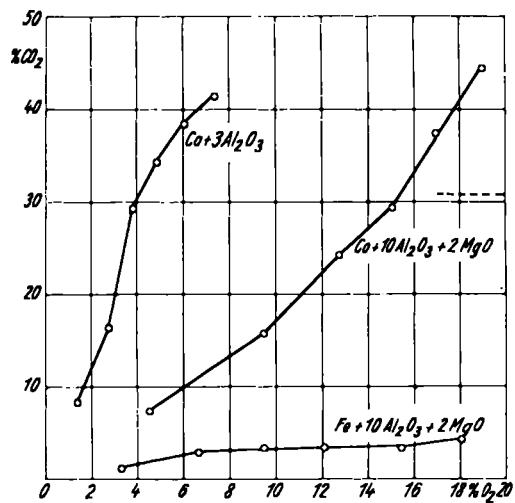


Abb. 7. Einfluß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. von  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  auf das Gleichgewicht  $\text{Co} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{CO}$  und  $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$   
Normallagen 95,1% CO<sub>2</sub> und 30,8% CO<sub>2</sub>.  
(Co) (Fe)

entsteht Palladiummohr, welcher sich sintern läßt und dann bei der Oxydation normale Tensionswerte 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-

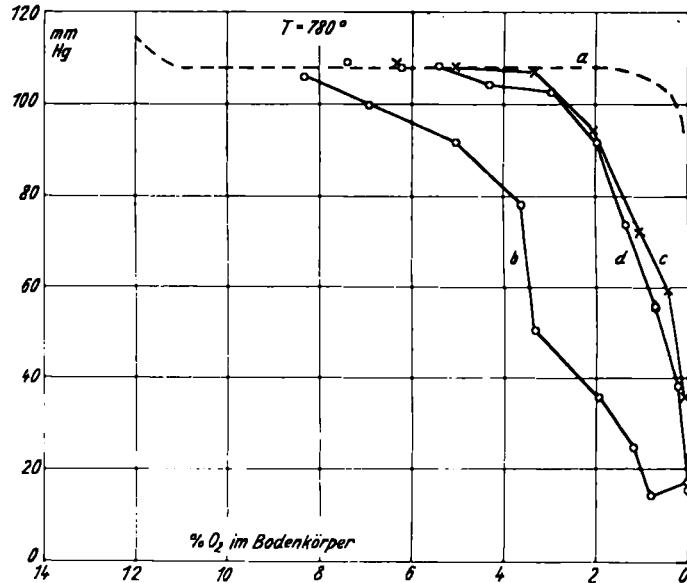


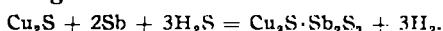
Abb. 8. Einfluß der Adsorption von PdO an  $\text{SiO}_2$  auf die Gleichgewichtslage PdO/Pd  
a) ohne  $\text{SiO}_2$ ; b) frisches Präparat auf  $\text{SiO}_2$ ; c u. d) gesintert auf  $\text{SiO}_2$ .

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

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 unvermischten Sulfiden  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

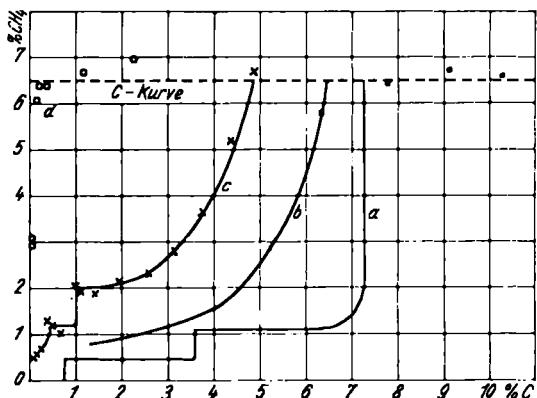
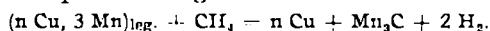


Abb. 9. Lockerung des Carbidkohlenstoffes in  $\text{Mn}_3\text{C}$  durch Kupfer;  
a)  $\text{Mn}-\text{C}$ ; b)  $\text{Mn}:\text{Cu} = 1:1$ ; c)  $\text{Mn}:\text{Cu} = 1:2$ ; d)  $\text{Mn}:\text{Cu} = 1:5$ .

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).

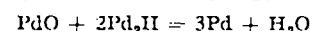
Vielelleicht ist hier der Hinweis angebracht, daß Ni—Mn- und Co—Mn-Kontakte bei der Benzinsynthese von Fischer-Tropsch eine nicht unwesentliche Rolle gespielt haben und

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

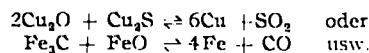
<sup>13)</sup> R. Schenck, N. G. Schnahl u. O. Ruetz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

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 Molekülarten, 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 verteilem 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. 80.]

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

Nach verschiedenen Dank- und Begrüßungsansprachen ergriff Prof. Plank das Wort zu seinem Festvortrag über „Wissenschaftliche Forschung auf Grenzgebieten“<sup>14)</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>14)</sup> Ein Bericht dieses Vortrages ist abgedruckt im „Deutschen Chemiker“ 2, 41 [1936], Beilage zu dieser Ztschr. 49, Heft 27 [1936].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutscher Kälteverein und Ausschuß für die Forschung in der Lebensmittelindustrie beim V.D.I., V.D.C.H. 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 Kaltlagerung von Lebensmitteln in Zusammenhang stehen.