

Heterogene Katalyse und Atombau

Von Prof. Dr. GÜNTHER RIENÄCKER, Chemisches Institut der Universität Rostock

I.

Bei der heterogenen Katalyse, z. B. der Beschleunigung einer Gasreaktion durch eine feste Oberfläche, ist als Ort des Reaktionsgeschehens eben die Oberfläche des festen Katalysators anzusprechen, also die Grenzfläche fest/gasförmig. Dabei muß die Katalysatoroberfläche in besonderer Art auf einen oder mehrere der Reaktionsteilnehmer wirken, wobei es im Rahmen dieser Betrachtung gleichgültig ist, ob wir unter dieser Einwirkung eine „Sorption“ oder eine Anlagerung unter Bildung einer mehr oder weniger labilen „Zwischenverbindung“ verstehen. Diese Einwirkung ist auf alle Fälle eine Äußerung der chemischen Affinität zwischen Katalysator und Substrat; denn für die Wirksamkeit eines Katalysators ist bekanntlich nicht nur die Form der Oberfläche entscheidend, sondern mindestens in gleicher Weise seine stoffliche Natur.

Wir wissen über die Größe dieser Affinitäten wenig — es können in besonderen Fällen nur indirekte Schlüsse gezogen werden, etwa aus Messungen der aktivierten Adsorption oder der Aktivierungsenergie bestimmter Reaktionen —, diese Affinitäten müssen aber begründet sein im Atombau des Katalysators, wie ja schließlich alle sog. „chemischen Eigenschaften“.

Es ist ein besonders wichtiges, wenn auch noch außerordentlich fernes Ziel, die Wirksamkeit der Katalysatoren in Zusammenhang zu bringen mit deren Atombau, denn nur auf diesem Wege kann erreicht werden, daß der jetzt noch in jeder Weise bestehende Zustand der Empirie bei der Suche nach Katalysatoren überwunden wird.

Versuche, mit den mathematischen Mitteln der theoretischen Physik die Fragen der Wechselwirkung zwischen den Atomen des katalysierenden Stoffes und der Reaktionsteilnehmer zu behandeln, erscheinen heute noch fast aussichtslos.

Man ist zurzeit ganz auf das Experiment angewiesen. Hierbei kann eine möglichst eingehende und gründliche Untersuchung eines ausgewählten Stoffes, seiner Eigenschaften bei der Sorption, bei der Katalyse und möglichst vieler damit zusammenhängenden Erscheinungen ebensoviel zur Klärung beitragen wie ein systematisches und in die Breite gehendes vergleichendes Studium möglichst vieler Katalysatoren.

Einige ausgewählte experimentelle Ergebnisse sowohl aus den Gebieten der Einstoff- als auch der Mehrstoffkatalysatoren sollen hier kurz zusammengestellt werden, u. zw. derart, daß wir uns im Gange der Betrachtungen etwa von außen nach innen, also von größeren Einflüssen zu feineren bewegen.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß — im großen Rahmen gesehen — man sich in jeder Weise noch völlig am Anfange befindet.

II.

Es ist naheliegend, zu versuchen, die katalytischen Eigenschaften elementarer Stoffe und auch bestimmter Klassen von Verbindungen (z. B. von Oxyden) in Beziehung zu setzen zu ihrer Stellung im Periodischen System der Elemente. Dabei zeigt sich aber, daß allgemeine Gesetzmäßigkeiten kaum erkennbar sind. Einmal sind es ja sehr zahlreiche Fälle von Reaktionen, für die etwa aufzufindende Gesetzmäßigkeiten zuzutreffen hätten, und das ist bei den ganz spezifischen Eigenheiten jeder Reaktion von vornherein schon nicht sehr wahrscheinlich. Man muß sich gegenwärtig machen, daß es z. B. bei einer Katalyse einer bimolekularen Reaktion $A + B \rightarrow C$ erforderlich ist, daß der Katalysator K zwar eine hinreichende Affinität zu einer Komponente, etwa A, besitzen muß, um eine Zwischenverbindung $K-A$ zu bilden, daß aber andererseits diese Zwischenverbindung labil genug sein muß, um etwa nach dem Schema $K-A + B \rightarrow C + K$ wieder weiter zu reagieren. Die Erfahrung lehrt, daß diese besonders feine günstigste Abstimmung der Affinitätsverhältnisse für die meisten Reaktionen nur höchst selten gegeben ist, sie ist gewissermaßen ein Glücksfall, und da für die meisten Reak-

tionen nur äußerst wenige wirksame Katalysatoren existieren, so ist auch ein Auffinden von Beziehungen zur Stellung des Katalysators im Periodischen System kaum möglich. Es kommt ferner hinzu, daß nur sehr wenige Reaktionen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen mit zahlreichen Elementen oder Verbindungsklassen als Katalysatoren auf so breiter Basis untersucht sind, daß das statistische Material groß genug ist zur Auswertung¹⁾.

Einige allgemeine Erfahrungen des Chemikers sind ja schon lange bekannt. So sind einige Metalle der 8. Gruppe gute Hydrierungskatalysatoren, was wohl damit zusammenhängt, daß diese Metalle eine deutlich vorhandene Affinität zum Wasserstoff besitzen, die sich in der Fähigkeit zur Bildung sog. legierungsartiger Hydride äußert. Metalle und Verbindungen (z. B. Oxyde) der „Übergangselemente“, die ja bekanntlich in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten, sind häufig gute Katalysatoren für Oxydationsreaktionen und andere Reaktionen, bei denen wir Entstehen und Zerfall von Zwischenverbindungen unter leichtem Wertigkeitswechsel annehmen haben.

Umgekehrt sind Elemente hoher Affinität (z. B. der ersten Hauptgruppen) als Katalysatoren für derartige Reaktionen i. allg. unbrauchbar, da sie oft mit den Partnern zu stabile Verbindungen geben; sehr beständige Oxyde von Elementen nur einer Wertigkeitsstufe sind als Oxydationskatalysatoren, also als Sauerstoff-Überträger, ebenfalls meist ungeeignet. Elemente mit gewisser, aber nicht zu hoher Affinität zum Schwefel-Atom können gute Katalysatoren für die Reaktion $CS_2 + SO_2 \rightarrow 3S + CO_2$ sein²⁾.

Systematisch gesammeltes und auswertbares Material, das über diese allgemeinen Aussagen hinauszugehen erlaubt, ist aber sehr spärlich.

Die katalytische Wirksamkeit von Oxyden gegenüber der Spaltung von Distickstoffmonoxyd N_2O (vgl. Tab. 1) untersuchten G.-M. Schwab, R. Staeger u. H. H. v. Baumbach³⁾. In allen Gruppen des Periodischen Systems, deren Oxyde untersucht wurden, nimmt die Wirksamkeit von oben nach unten zu (kleinere Aktivierungsenergie). Dies ist sicher nicht zufällig, wenn auch keine Deutung dafür gegeben werden kann.

Tabelle 1. Zerfall des Distickstoffmonoxydes an Oxyden der 2. bis 4. Gruppe (Aktivierungsenergie in kcal) nach Schwab, Staeger u. v. Baumbach.

II a		II b		III a		III b		IV a
Be	ca. 50			B	—			C
Mg	37,0			Al	29,3			Si
Ca	34,8			Sc	—			Ti
		Zn	40			Ga	unwirk-	
				Y	—		sam	
Sr	32,0					In	28,5	Zr
		Cd	36,6	La	28,0			Hf
Ba	—							

Daß sich aber in diesem Verhalten keine allgemein gültige Regel widerspiegelt, geht aus den Versuchen von E. Cremer⁴⁾ über den Äthanol-Zerfall an Oxyden der 3. Gruppe und von H. G. Grimm u. E. Schwamberger⁵⁾ über die katalytische Beeinflussung der Reaktion $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ an Halogeniden der 2. Gruppe hervor (vgl. Tab. 2 und 3). Auch bei diesen Versuchen zeichnet sich ein stetiger Gang der Aktivierungsenergien innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems deutlich ab, aber im genau umgekehrten Sinne wie bei Schwab u. Mitarbeitern.

¹⁾ Zum mindesten, soweit das Material zugänglich ist. Wahrscheinlich ruht in den Archiven größerer Industriewerke noch Material, dessen Veröffentlichung unter diesen Gesichtspunkten sinnvoll wäre.

²⁾ R. H. Griffith: The Mechanism of Contact Catalysis, London 1936, S. 185. Die von Griffith an dieser Stelle angegebene Übersicht soll nach Ansicht des Autors eine „sehr enge Beziehung“ zwischen der Stellung des Katalysators im Periodischen System und der Aktivität dieser Reaktion gegenüber offenbaren. Das trifft jedoch in keiner Weise zu, auch nicht bei einigen anderen dort angegebenen Beispielen.

³⁾ Z. physik. Chem., Abt. B **21**, 65 [1933].

⁴⁾ Ebenda, Abt. A **144**, 231 [1929].

⁵⁾ Réunion de Chimie physique, Paris 1928, S. 214.

Tabelle 2. Äthanol-Zerfall an Oxyden der 3. Gruppe nach Cremer.

Katalysator	Aktivierungsenergie (kcal)	Ionenabstand in Å
Al ₂ O ₃	13	1,89
In ₂ O ₃	23 (30)	2,24
Sc ₂ O ₃	29	2,15
La ₂ O ₃	32	2,54

Tabelle 3. Spaltung des Äthylchlorids an Halogeniden der 2. Gruppe nach Grimm u. Schwamberger.

Katalysator	Ionenabstand in Å	Aktivierungsenergie (kcal)
MgCl ₂	2,59	15,6
CaCl ₂	2,87	18,6
SrCl ₂	3,08	20,5
BaCl ₂	3,24	21,0
MgF ₂	2,11	17,5
CaF ₂	2,39	24,3

Auf mögliche Beziehungen zu den Ionenradien bzw. den Atomabständen wird später noch eingegangen werden.

III.

Der Bautyp der Atome des Katalysators, also die Zahl, die Konfiguration und die Bindungsfestigkeit der Elektronen, werden zweifellos von ausschlaggebender Bedeutung für seine katalytischen Eigenschaften sein; eindeutige Zusammenhänge konnten bisher nicht gefunden werden, wie bereits erwähnt wurde. Möglicherweise lassen sich derartige Beziehungen dadurch auffinden, daß man den Einfluß von Zusätzen untersucht, die diese Verhältnisse verändern. Im Falle metallischer Katalysatoren sind Legierungen geeignete Testobjekte zum Studium dieser Fragen. In Legierungen, vor allem in Mischkristallen, ist sicher der Zustand der „Valenzelektronen“ ein anderer als im reinen Grundmetall, darauf weisen magnetische Eigenschaften, die Leitfähigkeit, Härte und anderes eindeutig hin. Es ist daher durchaus zu erwarten, daß auch die katalytischen Eigenschaften durch Legieren, insbes. unter Bildung von Mischkristallen, beeinflusst werden.

H. Remy hat mit Mitarbeitern⁶⁾ ein sehr reichhaltiges Versuchsmaterial über die Knallgaskatalyse durch alle Platin-Metalle, die Metalle Fe, Co und Ni und deren sämtliche binären Legierungen erarbeitet. Es läßt zwar keine einfachen Zusammenhänge erkennen, doch zeigt es sich, daß außerordentlich starke gegenseitige Beeinflussungen der katalytischen Aktivität der Legierungspartner eintreten können; so können Legierungen zweier wirksamer Metalle unwirksam sein, umgekehrt können Mischkatalysatoren aus zwei unwirksamen Komponenten aktiv sein. In manchen Fällen besitzen demnach die reinen Metalle, in anderen wieder die Legierungen die Elektronenkonfiguration und -bindung, die für die Wechselwirkung mit den Reaktionsteilnehmern am geeignetsten ist.

Es sei gezeigt, wie mengenmäßig steigende Zusätze die katalytischen Eigenschaften des Grundmetalls verändern.

Nickel, Palladium und Platin sind als gute Hydrierungskatalysatoren bekannt. Ihre Hydrierungsaktivität (gemessen an der Äthylen-Hydrierung) wird durch Legieren mit Kupfer

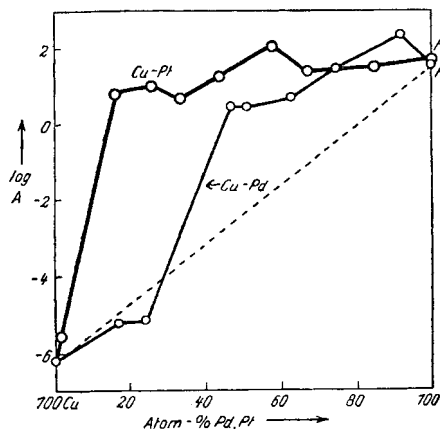


Abb. 1. Geschwindigkeit der Äthylen-Hydrierung an Kupfer-Palladium- und Kupfer-Platin-Legierungen nach Rienäcker, Müller u. Burmann.

⁶⁾ H. Remy u. B. Schaefer, Z. anorg. allg. Chem. **136**, 149 [1924]; H. Remy u. H. Gönningen ebenda **148**, 279 [1925]; **149**, 283 [1925].

⁷⁾ G. Rienäcker u. E. A. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 302 [1939].

⁸⁾ G. Rienäcker, E. Müller u. R. Burmann, ebenda **251**, 55 [1943].

gen⁹⁾ wiedergibt. Eine Deutung dieses Befundes, der auch für die Frage nach dem inneren Aufbau der Legierungen nicht ohne Interesse ist, kann noch nicht gegeben werden¹⁰⁾.

Gegenüber der Dehydrierung des Ameisensäure-Dampfes wird ebenfalls Ni¹¹⁾, Pd¹²⁾ und Pt¹³⁾ durch Kupfer-Zusatz verschlechtert (gemessen an der Erhöhung der Aktivierungsenergie). G.-M. Schwab u. G. Holz¹⁴⁾ untersuchten die gleiche Reaktion an zahlreichen Legierungen (Mischkristallen) des Silbers mit Metallen der 4., 5. und 6. Periode des Periodischen Systems. Aus ihren Versuchen ergab sich, daß alle Metalle, die in der Zusammenstellung Tab. 4 rechts vom Silber stehen, in den Legierungen mit Silber die Aktivierungsenergie erhöhen, also energetisch abschwächend wirken, rechts von der gestrichelt eingezeichneten Grenze sind die Erhöhungen besonders groß. Dagegen wird die Aktivierungsenergie des Silbers durch Pd, Pt, Au erniedrigt.

Tabelle 4. Beeinflussung der Aktivierungsenergie der HCOOH-Spaltung an Silber durch Mischkristallbildung mit anderen Metallen nach Schwab u. Holz.

Pd	Cu	Zn	Ga			
Pt	[Ag]	Cd	In	Sn	Sb	
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
	←	→				
	Erniedrigung	Erhöhung				

Nach Schwab u. Holz bestehen Anzeichen für recht interessante Parallelen zwischen der Beeinflussung der Aktivierungsenergie durch den Legierungspartner, der Elektronenkonzentration in den Legierungen und der inneren Auflockerung der Gitter durch die Zuschläge.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß mit dem vorhandenen Material und dem heutigen Stand der theoretischen Erkenntnisse die Frage nach Beziehungen zwischen dem Bautyp, also der Stellung der Elemente im Periodischen System, und ihren katalytischen Eigenschaften oder derjenigen ihrer Verbindungen noch in keiner Weise befriedigend beantwortet werden kann. Gerade deshalb muß aber jeder Hinweis auf diesem Gebiete begrüßt werden.

IV.

Ein Atom oder ein Ion wird außer durch den Bautyp durch den Radius und die Polarisierbarkeit seiner Elektronenhülle weitgehend charakterisiert.

Von jeher wurde ein Zusammenhang zwischen Radien (bzw. Atomabständen) und katalytischen Eigenschaften vermutet¹⁵⁾, und es ist zu prüfen, inwieweit klare, allgemeingültige und eindeutige Zusammenhänge bestehen. Diese könnten rein geometrisch gedeutet werden, etwa im Sinne Balandins; er¹⁶⁾ wies z. B. darauf hin, daß die zur katalytischen Dehydrierung ögledriger Kohlenwasserstoff-Ringe besonders geeigneten Stoffe, wie Platin, eine Atomanordnung haben, die in Konfiguration und Abständen dem Kohlenstoff-Sechseck ähnlich ist.

Nun ist aber sicher auch die gegenseitige Bindung der Bausteine in einem festen Stoff und damit auch die Affinität und die Feldwirkung seiner Oberfläche vom Abstand der Atome abhängig. Einflüsse der Atomabstände auf die katalytischen Eigenschaften könnten dann auf die mit der Änderung des Atomabstandes verknüpften Feldveränderungen zurückzuführen sein.

Bekanntlich gehören die bekanntesten Metallkatalysatoren den Übergangselementen an; diese haben verhältnismäßig kleine Atomradien, und man hat schon oft die katalytischen Fähigkeiten dieser Elemente auf den geringen Radius zurückgeführt. Ohne Zweifel kommt es hier aber wohl mehr auf den Bautyp an, denn Metalle gleicher Atomradien, aber verschiedenen Bautyps sind keineswegs in katalytischer Hinsicht ohne weiteres zu vergleichen.

Bei vergleichbaren Elementen oder Verbindungen sind aber Beziehungen zwischen Radius (bzw. Atomabstand) und katalytischen Eigenschaften zweifellos vorhanden, wenn auch noch keineswegs klar. Die im Abschnitt II angeführten Versuchsergebnisse zeigen in einigen Fällen Steigen, in anderen Fällen Absinken der katalytischen Wirkung mit steigendem

⁹⁾ Auch bei Cu-Ni-Legierungen fand man einen derartigen sprunghaften Aktivitätsabfall, der mit der Farbänderung der Legierungen zusammenfällt (vgl. Note 7).

¹⁰⁾ Über mögliche Zusammenhänge mit der Löslichkeit des Wasserstoffs in diesen Legierungen vgl. C. Wagner, Z. physik. Chem. (im Druck).

¹¹⁾ G. Rienäcker u. H. Bade, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 45 [1941].

¹²⁾ G. Rienäcker, G. Wessing u. G. Trautmann, ebenda **236**, 252 [1938].

¹³⁾ G. Rienäcker u. H. Hildebrandt, ebenda **248**, 52 [1941].

¹⁴⁾ Naturwiss. **31**, 345 [1943].

¹⁵⁾ Vg. z. B. I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **17**, 617 [1921]; H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **45**, 809 [1923]; **46**, 130 [1924]; **47**, 807 [1925].

¹⁶⁾ Z. B. A. Balandin, Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 28 [1929]; N. O. Zelinsky u. A. Balandin, Z. physik. Chem., Abt. A **126**, 267 [1927].

Atomabstand (vgl. Tab. 1, 2 u. 3). Dabei handelt es sich sogar bei den meisten Katalysatoren um gut vergleichbare Stoffe vom gleichen Bautyp der Ionen.

Ein eindeutiger Gang im Sinne des Fallens der Aktivierungsenergie mit abnehmendem Atomabstand wäre nach Schwab¹⁷⁾ gut zu verstehen, denn dann wäre die Herabsetzung der Aktivierungsenergie symbat mit der Überschussenergie der als aktive Zentren wirkenden Ecken und Kanten; die Überschussenergie steigt nämlich mit der Gitterenergie¹⁸⁾, also mit fallendem Atomabstand.

Weiteres geeignetes Versuchsmaterial zur Prüfung dieser Fragen müßten gerade die Mischkristallreihen darstellen, da man hier die Möglichkeit hat, Atomabstände allmählich und stetig zu verändern. So ändern sich die Abstände in den Legierungen von Palladium und Platin mit Kupfer stetig, dagegen ändern sich aber die Aktivitäten der Legierungen gegenüber der Äthylen-Hydrierung sprunghaft (vgl. Abb. 1)¹⁹⁾. Auch wenn man das Fehlen einer derartigen strengen Parallelität in Kauf nimmt, so ist auch, grob gesehen, zwischen der Abstandsveränderung in Mischkristallreihen und der katalytischen Aktivität oder der Aktivierungsenergie kein systematischer Zusammenhang zu erkennen, wie folgende ausgewählte Beispiele aus verschiedenen Untersuchungen zeigen:

Tabelle 5. Verhalten der katalytischen Eigenschaften von Mischkristallen in Abhängigkeit vom Atomabstand²⁰⁾.

Reaktion	Katalysator (Mischkristallsystem)	Aktivität bei steigendem Atomabstand
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Cu—Ni ⁷⁾	fällt
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Cu—Pd, Cu—Pt ⁸⁾	steigt
$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$	Cu—Pt ¹³⁾	steigt
$C_2H_4 + 3H_2 \rightarrow C_2H_{12}$	Ni—Fe ²¹⁾	fällt
$C_2H_4 + 3H_2 \rightarrow C_2H_{12}$	Ni—Cu ²¹⁾	steigt
Oxydation v. Alkoholen	Cu—Zn ²²⁾	steigt

Reaktion	Katalysator (Mischkristallsystem)	Aktivierungsenergie bei steigendem Atomabstand
$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$	Cu—Ni ¹¹⁾	steigt
$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$	Cu—Pd ¹²⁾	fällt
$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$	Cu—Pt ¹³⁾	fällt
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Cu—Pd, Cu—Pt ⁸⁾	fällt
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	Fe ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃ ²³⁾	steigt

Diese Beispiele ließen sich noch vermehren, ohne daß einfache Zusammenhänge aufzufinden wären. Belege für die Annahme, daß gerade Stoffe mit kleinen Atomabständen katalytisch gut wirken, sind übrigens auch hier keineswegs zu erkennen. Es ist allerdings zu bedenken, daß es eine unzulässige Vereinfachung ist, derartige Mischkristallreihen quasi als Einstoffkatalysatoren mit variablem Gitterabstand aufzufassen; der Zusatz der Legierungspartner bewirkt nicht nur Veränderungen der Abstände, sondern vor allem stoffliche Veränderungen, ferner Veränderungen der Elektronenkonzentration.

Deshalb ist die Frage naheliegend, ob und in welcher Form eine Veränderung des Atomabstandes bei ein und demselben Stoff seine katalytischen Eigenschaften beeinflusst. Dies läßt sich experimentell auf verschiedene Weise prüfen. Einmal ist der Abstand der Atome in kristallographisch ungleichwertigen Netzebenen verschieden; es wäre deshalb von Interesse, die katalytische Wirksamkeit verschiedener Kristallflächen eines Stoffes zu untersuchen. Ferner kann man bei Allotropie oder Polymorphie die katalytischen Eigenschaften verschiedener Modifikationen vergleichen.

Über die katalytische Spezifität verschiedener Kristallflächen ist kaum Sicheres bekannt. Man könnte einwenden, daß wir es im Realkristall ohnehin nicht mit glatten Kristallflächen zu tun haben und daß wahrscheinlich für die katalytische Aktivität auch nur wenige aktive Atome in Frage kommen; da aber die Bindungsenergie der äußeren Bausteine der Kristallflächen stark abhängig ist von der kristallographischen Richtung der betreffenden Fläche, werden sich Unterschiede dieser Bindungsenergien auch auf diejenigen Atome übertragen, die sich etwa einzeln oder in Form kleiner Blöckchen als „aktive Zentren“ auf derartigen Ebenen befinden. Es dürfte deshalb durchaus aussichtsreich sein, der Frage nach der katalytischen Diffe-

renzierung der verschiedenen Kristallflächen experimentell nachzugehen²⁴⁾. Bei Adsorptionsversuchen ist eine ausgesprochen verschiedene chemische Wirksamkeit und Spezifität verschiedener Flächen schon experimentell erwiesen²⁵⁾.

Eine katalytische Spezifität verschiedener Modifikationen ist an sich aus den gleichen Gründen durchaus wahrscheinlich. Z. B. ergaben Versuche Fricke und seiner Mitarbeiter über die Absorption an Böhmit, Bayerit und Hydrargillit beträchtliche Unterschiede der chemischen Spezifität²⁶⁾, so daß an geeigneten Beispielen auch in katalytischer Hinsicht eine solche Spezifität zu erwarten ist. Diesen Versuchen stehen allerdings beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen, worauf G.-M. Schwab und H. H. Martin besonders hinweisen²⁷⁾, und es liegen nur wenige Untersuchungen auf diesem Gebiet vor. G. Bredig u. R. Allohio²⁸⁾ stellten durch Zerstäuben in einer Wasserstoff-Atmosphäre hexagonales Nickel her, das bei der Äthylen-Hydrierung inaktiv war, während kubisch-flächenzentriertes Nickel aktiv war. K. Fischbeck u. F. Salzer²⁹⁾ fanden beim Ammoniak-Zerfall an Eisen deutlich unterschiedliche Aktivitäten, je nachdem, ob das Eisen als α -Fe oder γ -Fe vorlag. Ebenso unterschieden sich die Aktivitäten der CO₂-Hydrierung an Kobalt-Katalysatoren mit 5 und 10% Nickel, je nachdem, ob hexagonales α -Co oder kubisch-flächenzentriertes β -Co vorlag. An dem Umwandlungspunkt selbst zeigte sich in der Arrhenius-schen Kurve ein Knick, aus dem hervorgeht, daß der Reaktion an den verschiedenen Modifikationen verschiedene Aktivierungsenergien zukommen.

Verschiedene polymorphe Substanzen (AgJ, CuJ, TlJ, Na₂SO₄) wurden von Schwab u. Martin²⁷⁾ auf die katalytischen Eigenschaften der Modifikationen hin untersucht, jedoch konnten an diesen Stoffen Unterschiede der Modifikationen und Unstetigkeiten am Umwandlungspunkt nicht gefunden werden³⁰⁾.

Long, Frazer u. Ott²¹⁾ fanden, daß die Hydrierung von Benzol und Äthylen an Metallkatalysatoren ähnlicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Gittertyps, stark abhängig ist vom Gitterbau der Metalle. Die Benzol-Hydrierung wird von den kubisch-flächenzentrierten bzw. hexagonalen Metallen Ni und Co gut katalysiert, vom kubisch-raumzentrierten α -Fe dagegen gar nicht. Recht gut katalysieren alle binären Legierungen der drei Metalle, die kubisch-flächenzentrierte Gitter haben, dagegen nicht die raumzentrierten. Bei der Hydrierung von Äthylen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt³¹⁾.

Beim Vergleich der Fähigkeit verschiedener Metalle zur katalytischen Dehydrierung des Cyclohexans stellte Balandin¹⁶⁾ fest, daß nur Metalle mit kubisch-flächenzentriertem oder hexagonalem Gitter gut wirken, raumzentrierte dagegen nicht. Allerdings handelt es sich hier um den Vergleich verschiedener Stoffe.

Ein Einfluß der Atomkoordination bzw. der Atomabstände im stofflich unveränderten Katalysator ist also in einigen Fällen erwiesen, doch sind Vorhersagen über den Einfluß von Gittertyp oder Atomabständen keineswegs möglich.

V.

Durch Änderung der Koordination der Atome einer festen Oberfläche, z. B. bei verschiedenen Kristallflächen oder verschiedenen Modifikationen, treten also Feldveränderungen auf, deren katalytische Auswirkung nachweisbar, wenn auch offenbar nicht immer groß ist. Den Zusammenhängen zwischen dem Zustande der Elektronen des Katalysators und seinen katalytischen Eigenschaften kommen wir noch näher, wenn wir nur geringe Änderungen des Zustandes der Elektronen oder der Bindungsart der Atome vornehmen ohne Variation der Koordination und der Atom-

¹⁷⁾ G.-M. Schwab, R. Staeger u. H. H. v. Baumbach, Z. physik. Chem., Abt. B **21**, 67 [1933].

¹⁸⁾ Vgl. W. Kossel, Leipziger Vorträge **1923**, 1; J. Stranski, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 25 [1930].

¹⁹⁾ Auch bei den Cu-Ni-Mischkristallen ist das der Fall, die Messungen sind in Abb. 1 nicht eingezeichnet.

²⁰⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei K. Fischbeck u. F. Salzer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 161 [1935].

²¹⁾ J. H. Long, J. C. W. Frazer u. E. Ott, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1101 [1934].

²²⁾ R. H. Simington u. H. Adkins, ebenda **50**, 1449 [1928].

²³⁾ J. Eckell, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 423 [1933].

²⁴⁾ Nach vorläufigen Versuchen von G. Rienäcker u. H. Wittneben, (vgl. G. Rienäcker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 369 [1940]) ist die Aktivierungsenergie der HCOOH-Dampfspaltung an Wismut-Einkristallblättchen nach 0001 wesentlich höher als an Wismut-Pulver, doch kann hier auch ein Einfluß unterschiedlicher Dispersität vorliegen.

²⁵⁾ P. A. Thiessen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 675 [1942].

²⁶⁾ R. Fricke n. E. v. Rennenkampff, Naturwiss. **24**, 762 [1936]; vgl. auch R. Fricke, ebenda **31**, 480 [1943].

²⁷⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 610 [1937]; **44**, 794 [1938].

²⁸⁾ Z. physik. Chem., Abt. A **126**, 41 [1927]. Es besteht die Möglichkeit, daß die fehlende Aktivität des hexagonalen Nickels auf die hohe Wasserstoff-Beladung zurückzuführen ist.

²⁹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 158 [1935].

³⁰⁾ Die Frage nach katalytischen Effekten während der Umwandlung soll hier nicht berührt werden, vgl. dazu J. A. Hedvall, Umwandlung und Katalyse, im Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 578, Wien 1943.

³¹⁾ Unter den Versuchsbedingungen der Autoren. An sich ist z. B. das flächenzentrierte Nickel ein guter Katalysator für die Hydrierung des Äthylens.

abstände. Auch hier ist es natürlich nicht einfach, geeignetes Versuchsmaterial zu finden, sowohl an Katalysatoren als auch an geeigneten Reaktionen, doch sind durch einige Untersuchungen die Einflüsse solcher geringfügiger Änderungen im Zustande fester Katalysatoren auf ihre Aktivität und Aktivierungsenergie sichergestellt.

In Mischkristallen befinden sich die Atome i. allg. im Zustande statistischer Unordnung; in einigen Mischkristallen gelingt es jedoch, durch geeignete thermische Behandlung eine geordnete Verteilung der Atome herzustellen, die z. B. röntgenographisch an dem Auftreten einer „Überstruktur“ erkannt werden kann. Solche Phasen mit Überstruktur sind z. B. Cu_3Au , CuAu , Cu_3Pd , CuPd , Cu_3Pt , CuPt . Die geordneten Phasen sind gegenüber den ungeordneten thermodynamisch begünstigt. Bei den Cu_3X -Strukturen verläuft der Ordnungsvorgang ohne Änderung des Gitterbaus, die geordneten wie die ungeordneten Mischphasen kristallisieren kubisch-flächenzentriert, während bei den CuX -Typen Änderungen der Symmetrie (Gitteränderungen) auftreten können.

Mit der Änderung des Ordnungszustandes verknüpft (wahrscheinlich ursächlich verknüpft) ist eine Änderung des Bindungszustandes der Atome bzw. der Elektronen, wie sich z. B. aus Messungen der Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften ergibt.

Wir können bei den Phasen Cu_3X den gleichen Katalysator in verschiedenen Zuständen herstellen und untersuchen, die

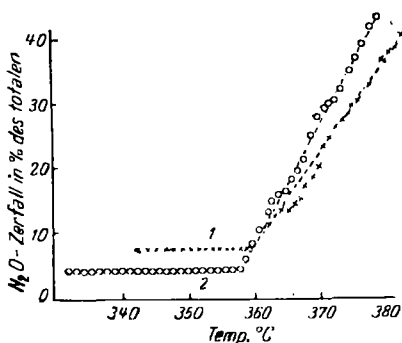


Abb. 2. Änderung der katalytischen Wirkung von reinem Nickel beim Curie-Punkt ($358\text{--}361^\circ$) gegenüber der Reaktion $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ nach Hedvall u.

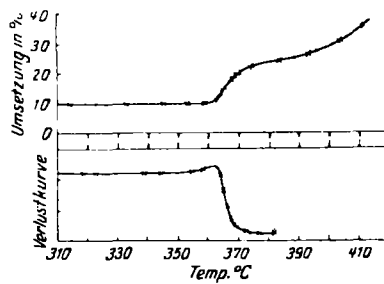


Abb. 3. Änderung der katalytischen Wirkung von Nickel-Katalysatoren beim Curie-Punkt gegenüber der Reaktion $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Untere Kurve: Magnetische Ver-

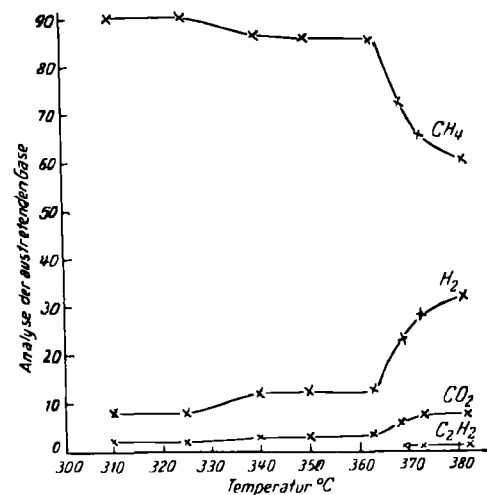


Abb. 4. Änderung der katalytischen Wirkung und Spezifität eines Nickel-Katalysators beim Curie-Punkt ($364\text{--}370^\circ$) gegenüber der CO-Hydrierung nach Hedvall u.

sich bei gleicher Struktur und gleichen Atomabständen im wesentlichen nur durch den Bindungszustand der Elektronen unterscheiden, und diese Zustände sind in katalytischer Hinsicht sehr deutlich verschieden. Den Zerfall des Ameisensäuredampfes katalysieren die geordneten Cu_3X -Phasen mit geringerer Aktivierungsenergie als die ungeordneten²²⁾, u. zw. sind die Unterschiede der Aktivierungsenergie ganz beträchtlich, bis zu 9 kcal bei Cu_3Pt . Auch die Aktivität der geordneten Phase kann höher sein, wie es bei Cu_3Pt festgestellt wurde, wobei die erhöhte Aktivität auf wenige energetisch besonders hochwertige Zentren zurückzuführen ist.

Der geordnete Katalysator ist also, energetisch gesehen, begünstigt, in „tieferer Resonanz“ mit dem Substrat als der ungeordnete. Das scheint zunächst unerwartet, jedoch könnte man an folgende Deutung denken: In kompakten Legierungen bestehen Anzeichen dafür²³⁾, daß die aktiven Bezirke, wie in anderen Fällen auch²⁴⁾, vor allem in den Korngrenzlinien zu suchen sind, also in den Atomen auf Ecken und Kanten. Deren Überschußenergie steigt mit der Bindungsenergie im Kristall, also mit zunehmendem Ordnungsgrad, und es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Überschußenergie der aktiven Atome mit der Herabsetzung der Aktivierungsenergie symbat verlaufen könnte. Wenn auch genauere Aussagen über die Zusammenhänge noch nicht möglich sind, so bestätigen die Versuche jedenfalls die engen Beziehungen zwischen dem Bindungszustand der Elektronen und den katalytischen Eigenschaften.

In den erwähnten Fällen ist zwar mit der Änderung des Bindungszustandes keine Änderung des Gitterbaus und des Atomabstandes verknüpft, es tritt aber doch durch den Ordnungsvorgang eine geringe Änderung der Konfiguration der Atome ein, die u. U. auch von Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften sein könnte. Änderungen des Elektronenzustandes ohne solche geometrischen Effekte liegen vor am Curie-Punkte ferromagnetischer Stoffe; die ferromagnetischen und paramagnetischen Zustände solcher Stoffe unterscheiden sich wahrscheinlich nur im Zustande der Elektronen, und diese beiden Zustände unterscheiden sich auch in katalytischer Hinsicht; über diese Erscheinungen verdanken wir Hedvall und seinen Mitarbeitern ein reiches Versuchsmaterial. So wurde der „magnetokatalytische Effekt“, d. h. das Auftreten von Unstetigkeiten der Aktivität beim Überschreiten des Curie-Punktes und verschiedene Temperaturabhängigkeit der Reaktion vor und nach dem Curie-Punkt, z. B. bei folgenden Reaktionen gefunden²⁵⁾: N_2O -Zerfall, CO-Spaltung, CO-Hydrierung, Äthylen-Hydrierung an Nickel, HCOOH -Spaltung an Pd-Co, CO-Hydrierung an Eisen, Ölhhydrierung an Ni-Cu- und Pd-Co-Katalysatoren, auch an Heusler-Legierungen und anderen Stoffen wurden Messungen ausgeführt.

Charakteristische Ergebnisse sind in

Abb. 2, 3 und 4 wiedergegeben. Aus Abb. 4, die den Verlauf der CO-Hydrierung an Nickel zeigt, geht ferner hervor, daß außer den Aktivitäts- auch Spezifitätsänderungen auftreten können.

Die Auswirkung des Zustandes der Elektronen im Katalysator auf das katalytische Verhalten tritt beim magnetokatalytischen Effekt besonders deutlich zutage, und es ist von besonderem Interesse, daß in einer Untersuchung G. Cohns²⁶⁾ im Laboratorium Hedvalls auch Aktivierungsenergien gemessen wurden. Bei der Spaltung des HCOOH -Dampfes an einer Pd-Co-Legierung vom Curie-Intervall $152\text{--}160^\circ$ war nicht nur der schon beschriebene unstetige Verlauf der Aktivität beim Überschreiten des Curie-Intervalls festzustellen, sondern der Zerfall an den einzelnen magnetischen Formen verlief auch mit deutlich verschiedener Aktivierungsenergie: 18 kcal am ferromagnetischen und 25 kcal am paramagnetischen Metall. Es ist noch weitgehend unbekannt, welche Änderungen beim Curie-Punkt im Metallatom bzw. im Verband mehrerer Atome auftreten, deshalb kann auch eine quantitative Verknüpfung zwischen Ursache und Auswirkung noch nicht aufgestellt werden. Bemerkenswerterweise ist aber auch hier wieder der geordnetere (ferromagnetische) Zustand in katalytischer Hinsicht der energetisch begünstigtere²⁷⁾. Dieser Befund liegt völlig auf der gleichen Linie mit den schon besprochenen Er-

²²⁾ G. Rienäcker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 487 [1934]; Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 [1936]; [Cu-Au]; G. Rienäcker, G. Wessing u. G. Trautmann, ebenda **236**, 252 [1938]; [Cu-Pd]; G. Rienäcker u. H. Hildebrandt, ebenda **248**, 52 [1941]; [Cu-Pt]; A. Schneider, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 727 [1939]; [Cu-Au]; **46**, 321 [1940]; [Cu₃Au u. Cu-Pd].

²³⁾ G. Rienäcker u. E. A. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 263 [1938]; **242**, 302 [1939].

²⁴⁾ Vgl. G.-M. Schnab u. E. Pietsch, Z. physik. Chem., Abt. B, **1**, 385 [1928]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 573 [1929].

²⁵⁾ J. A. Hedvall u. E. Gustavson, Svensk Kem. Tidskr. **48**, 64 [1934]; J. A. Hedvall, R. Hedvall u. O. Persson, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 196 [1934]; J. A. Hedvall u. F. Sandford, ebenda **29**, 455 [1935]; J. A. Hedvall u. R. Hedvall, ebenda **30**, 280 [1935]; J. A. Hedvall u. A. Berg, ebenda **41**, 388 [1938]; J. A. Hedvall u. H. Byström, ebenda **41**, 163 [1938]; J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938, S. 162 ff.; J. A. Hedvall: Umwandlung und Katalyse, im Handbuch der Katalyse, Bd. 6, S. 619 ff., Wien 1943; vgl. auch die Untersuchungen von S. Aoyama, J. Matsuzawa u. T. Takahashi, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **34**, 867 [1938] und von H. Forestier u. R. Lillie, C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. **204**, 265, 1254 [1937]; **209**, 164 [1939].

²⁶⁾ Svensk Kem. Tidskr. **52**, 49 [1940].

²⁷⁾ Der paramagnetische Zustand zeichnet sich dagegen trotzdem durch höhere Aktivität aus, die Erhöhung der Aktivierungsenergie wird also durch Vermehrung der aktiven Zentren überkompensiert.

gebnissen an Legierungen verschiedener Ordnungszustände, so daß durch diese an sich verschiedenen Untersuchungen nicht nur enge Beziehungen zwischen dem Bindungszustand der Elektronen im Katalysator und der Energetik der Katalyse erwiesen sind, sondern auch Hinweise für die Art der Beziehungen gegeben werden.

VI.

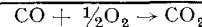
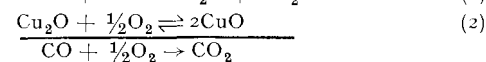
Bei homogenen Feststoffen als Katalysatoren erlauben die experimentell erwiesenen Beziehungen zwischen Feldveränderungen und katalytischen Eigenschaften auch in den einfachsten Fällen noch keine eingehende Deutung und Erklärung der Zusammenhänge. Es ist verständlich, daß diese Fragen noch schwieriger werden, wenn es sich um Mischkatalysatoren handelt. Wohl können in einer Reihe von Fällen Verstärkungseffekte, also Aktivitätssteigerungen, infolge Zusatzes eines zweiten Stoffes zum Katalysator durch eine Erhöhung der Oberflächenentwicklung erklärt werden. Diesen Fällen von Trägerwirkung („struktureller Verstärkung“) stehen aber viele andere gegenüber, bei denen aus der beobachteten Herabsetzung der Aktivierungsenergie und anderen Kriterien geschlossen werden muß, daß durch den Verstärker die Feldwirkung der wirksamen Komponente wesentlich beeinflusst worden ist oder daß Bezirke mit völlig neuartigen Kraftfeldern entstanden sind („Synergie“)³⁸⁾. Die zahlreichen Probleme und Theorien der möglichen Mechanismen der Verstärkung sollen hier nicht eingehender dargestellt werden; es sollen nur einige wenige experimentelle Ergebnisse erwähnt werden, die vielleicht geeignet sind, Hinweise in bestimmten Richtungen zu geben.

Eine Feldveränderung eines Atoms oder eines Ions durch Nachbarschaft eines zweiten kann von den Rädern und der Ladung beider Atome bzw. Ionen und von dem Bindungszustand ihrer Außenelektronen abhängen. Die Beeinflussung kann alle Stufen von geringer Polarisierung der Elektronenhülle bis zu sehr weitgehender Elektronenwechselwirkung beider Atome umfassen. Das Feld der Katalysatoratome wird z. B. um so stärker verändert, je polarisierbarer diese sind. Es kann so möglich sein, daß in einfachen Fällen tatsächlich eine gewisse Parallelität zwischen katalytischen Eigenschaften und Atomradien, Ladung (Wertigkeit), Polarisierbarkeit, Koordinationszahl u. a. des Katalysators oder des Verstärkers herauskommt. Hinweise für solche Beziehungen geben z. B. Untersuchungen von *Adadurrow*³⁹⁾, *B. Kubota* u. *I. Yamanaka*⁴⁰⁾, *R. Schenck*⁴¹⁾, *G. Natta*⁴²⁾. Nach *Adadurrow* und Mitarbeitern werden $\text{SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakte für die SO_3 -Synthese durch Oxyde mit großem Ionenradius, z. B. BaO , verstärkt, durch Oxyde mit kleinem Ionenradius, z. B. durch CaO , vergiftet. *Natta* fand, daß ZnO bei der Methanol-Synthese nur durch Oxyde mit einem Ionenradius zwischen 0,60 und 0,90 Å wirksam verstärkt wird. Es erscheint durchaus aussichtsreich, in dieser Richtung an Modellkontakten systematisch nach Zusammenhängen zu suchen; es liegen aber bisher nur wenig Ansätze in dieser Richtung vor.

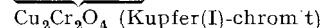
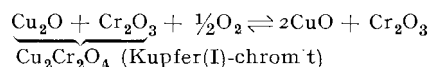
Einige wenige andersartige Beispiele augenfälliger Feldveränderungen seien hier erwähnt. *Schwab, Rudolph* u. *Rost*⁴³⁾ untersuchten die Dehydratation von sek. Butylalkohol und ferner seine Oxydation mit Luft-Sauerstoff an Nickel-, Kupfer- und Platin-Kontakten, die durch Auftragen der betreffenden Metalle in sehr dünner (weniger als unimolekularer) Schicht auf Quarzpulver hergestellt waren. Als Träger wurde dabei jeweils Rechts- und Linksquarz benutzt. Die Versuche hatten das sehr bemerkenswerte Ergebnis, daß diese Kontakte besonders am Anfang eine zwar kleine, aber deutlich feststellbare sterische Spezifität hatten, von Cu auf Rechtsquarz wurde z. B. bevorzugt die linksdrehende Komponente des sek. Butylalkohols dehydratisiert und umgekehrt. An Quarz ohne Metallbedeckung trat keine Reaktion ein, und Kupfer ohne Quarz hatte keine sterische Spezifität, so daß diese Versuche einen direkten und eindeutigen Hinweis auf eine besondere Feldbeeinflussung des Katalysators durch den Verstärker darstellen.

Auf ganz anderem Wege wurden Affinitätsbeeinflussungen durch aktivierende Zusätze von *Schenck* und Mitarbeitern⁴⁴⁾ in zahlreichen Arbeiten sichergestellt.

Die katalytische Übertragung von Sauerstoff durch Metalloxyde, z. B. durch CuO oder CeO_2 , verläuft wahrscheinlich unter dauerndem Wertigkeitswechsel der betreffenden Metallatome. Im Sinne klassischer Gleichungen wäre solche Überträgerkatalyse z. B. folgendermaßen zu formulieren:



Nach Untersuchungen *C. Wagners*⁴⁵⁾ ist es wahrscheinlich, daß sich nicht eine neue Cu_2O -Phase bildet, sondern daß im Cu^{++} -Teilgitter des CuO -Gitters Cu^{++} -Ionen umgeladen werden zu Cu^+ -Ionen und entsprechende Lücken im Sauerstoff-Teilgitter auftreten. Diese Verhältnisse sollen hier nicht im einzelnen diskutiert werden; wesentlich ist nur, daß für die katalytische Wirkung des CuO die Lage des Gleichgewichtes (2) ausschlaggebend ist, d. h. die Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs, oder, anders ausgedrückt, die Affinität des Cu^{++} zu einem Elektron, die zur Bildung von Cu^+ führen kann. Das gilt natürlich auch für andere Gleichgewichte in festen Katalysatoren, z. B. $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$, $\text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$, $\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^0$ usw. Die Lage dieser Gleichgewichte ist durch Messen der Sauerstoff-Tension dieser Oxyde bekannt. Eingehende Messungen von *Schenck* und Mitarbeitern haben nun ergeben, daß die Sauerstoff-Tension ganz bedeutend zu beeinflussen ist durch Zusatz von Fremdoxyden, die mit der sauerstoff-reichen oder sauerstoff-ärmeren Phase Verbindungen oder Mischkristalle ergeben können. Durch Cr_2O_3 wird z. B. die Sauerstoff-Tension des CuO bedeutend erhöht (von <10 mm auf >500 mm bei 850°), das würde also einer Verschiebung des Gleichgewichtes (2) nach links infolge Verbindungsbildung entsprechen:



Mischkristallbildung, z. B. zwischen Ce_2O_3 und Al_2O_3 , wirkt ebenso tensionserhöhend auf das Gleichgewicht $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{O}_2$; Verbindungs- oder Mischkristallbildung mit der sauerstoff-reicheren Phase wirkt dementsprechend tensionserniedrigend. *Schenck* wies darauf hin⁴¹⁾, daß die Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs von Einfluß sein müsse auf die Wirkung solcher Oxyde als Oxydationskatalysatoren und daß durch Zusätze, welche die Sauerstoff-Tension beeinflussen, auch die katalytischen Eigenschaften der Oxyde verändert werden müßten. Neuere Untersuchungen der CO-Oxydation⁴⁶⁾ an $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ haben diese Anschauung voll bestätigt, z. B. wird die Aktivierungsenergie der Reaktion an CuO durch Cr_2O_3 und an CeO_2 durch Al_2O_3 bedeutend erniedrigt, was einer ausgesprochenen Verstärkung („synergetischen Verstärkung“) entspricht (vgl. Abb. 5). Diese Verstärkungen sind demnach zurückzuführen auf eine Veränderung der Affinität des Cu^{++} oder Ce^{4+} zum Sauerstoff, d. h. zum Elektron, durch die zugesetzten Fremdatome.

Wir haben es also mit klaren und verständlichen Fällen einer direkten Beeinflussung der Elektronenbindungsverhältnisse der Katalysatoratome durch die Verstärker zu tun, bei der nicht nur vermutet werden konnte, daß sie sich katalytisch auswirkt, sondern bei der die Art der katalytischen Auswirkung vorhergesagt werden konnte.

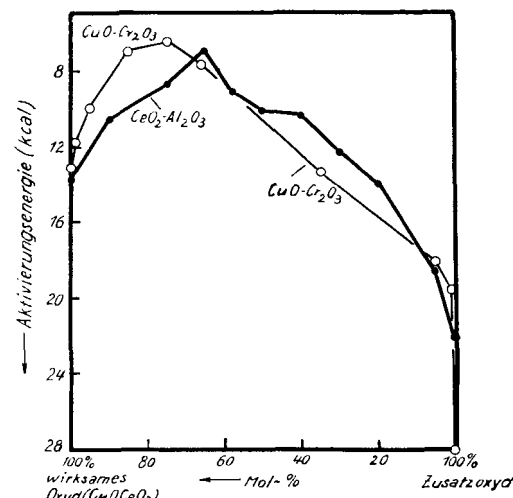


Abb. 5. Aktivierungsenergie der CO-Oxydation an $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ - und $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mischkatalysatoren nach *Rienäcker* u. *Burmann*.

³⁸⁾ Vgl. *G.-M. Schwab* u. *H. Schultes*, Z. physik. Chem., Abt. B **9**, 265 [1930].

³⁹⁾ *I. J. Adadurrow* u. Mitarb., J. physik. Chem. [russ.] **5**, 1132, 1139 [1934]; **6**, 206 [1935]; Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. [russ.] **9**, 399, 1580 [1936]; **8**, 598, 606 [1935].

⁴⁰⁾ Sci. Pap. Inst. physik. chem. Res. **14**, 27 [1930].

⁴¹⁾ Diese Ztschr. **49**, 649 [1936].

⁴²⁾ Giorn. Chim. ind. appl. **12**, 13 [1930].

⁴³⁾ *G.-M. Schwab* u. *L. Rudolph*, Naturwiss. **20**, 362 [1932]; *G.-M. Schwab*, *F. Rost* u. *L. Rudolph*, Kolloid-Z. **68**, 157 [1934].

⁴⁴⁾ *R. Schenck*, diese Ztschr. **49**, 649 [1936]; *R. Schenck* u. *H. Wesselkock*, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 39 [1929]; *R. Schenck* u. *Th. Dingmann*, ebenda **166**, 148 [1927]; *R. Schenck* u. *H. Rolers*, ebenda **211**, 65 [1933]; *R. Schenck*, *H. Franz* u. *H. Willecke*, ebenda **184**, 1 [1929]; *R. Schenck*, *Fr. Kurzen* u. *H. Wesselkock*, ebenda **206**, 273 [1932]; vgl. auch *L. u. P. Wöhler*, Z. physik. Chem., **62**, 440 [1908].

⁴⁵⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn *C. Wagner*. Veröffentlichung folgt später.

⁴⁶⁾ *G. Rienäcker* u. *R. Burmann*, unveröffentlichte Versuche.

Selten sind Verstärkungen so einigermaßen übersichtlich zu deuten, wie diese. Sicher können wir ganz allgemein bei der Verstärkung durch „Synergie“ Feldveränderungen der Katalysatoratome durch die Verstärker annehmen, zeigen doch zahlreiche Beispiele, von denen nur einige in dieser Zusammenstellung besprochen wurden, daß enge Beziehungen zwischen dem Zustande der Katalysatoratome und der katalytischen Wirkung bestehen. Aber ein auch nur qualitativ einigermaßen befriedigender Einblick in diese Beziehungen ist in den allermeisten Fällen noch keinesfalls möglich. Von der Aufstellung quantitativer Zusammenhänge sind wir besonders auf dem Gebiet der Mischkatalysatoren noch außerordentlich weit entfernt.

Die wenigen ausgewählten Beispiele dieser Zusammenfassung zeigen, daß die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Atombau und heterogener Katalyse noch in den Anfängen steht; man befindet sich im Zustande des Materialsammelns nach bestimmten systematischen Gesichtspunkten,

z. B. Beziehungen zwischen Bautyp, Atomabständen, Bindungszustand der Elektronen usw. und katalytischen Eigenschaften, wobei sich in einzelnen Fällen vielleicht schon wertvolle Einblicke und Ansätze zu einer Deutung ergeben. Bei der besonderen Bedeutung, die der Katalyse und Mischkatalyse in ihren Anwendungen zukommt, ist jeder verwertbare Versuch und jeder Hinweis wichtig. Von dem Ziel, die Wirkung von Katalysatoren und Mischkatalysatoren eindeutig auf die Eigenschaften der beteiligten Atome zurückführen zu können, um so auf wissenschaftlicher Grundlage den heute herrschenden Zustand der Empirie überwinden zu können, ist man noch sehr weit entfernt; um dieses Ziel zu erreichen, werden nicht nur weitere umfangreiche systematische experimentelle Arbeiten erforderlich sein, sondern auch ganz wesentlich tiefere Erkenntnisse sowohl auf dem Gebiet des Atombaus als auch über den Mechanismus der chemischen Reaktionen und der Katalyse.

Eingeg. 14. Dezember 1943. [A. 2.]

Neuere Untersuchungen von Reaktionen in wasserhaltigen Silicat-Systemen

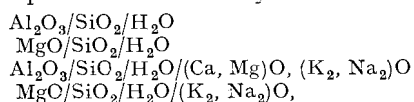
Von Dozent Dr. habil. W. NOLL, I.G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen

Während wasserfreie Silicat-Systeme binärer, ternärer, z. T. auch quaternärer Zusammensetzung schon weitgehend bekannt sind, sind selbst die einfacheren wasserhaltigen Silicat-Systeme noch verhältnismäßig wenig untersucht worden¹⁾. Dies erscheint um so erstaunlicher, als ihnen zahlreiche, auch natürlich vorkommende Verbindungen angehören, wie z. B. die Tonminerale, Magnesiumhydrosilicate (Chrysotil u. a.), die eine erhebliche technische Bedeutung besitzen.

Der tiefere Grund für das Fehlen systematischer Kenntnisse auf diesem Gebiet ist zweifellos nicht in methodischen Schwierigkeiten als vielmehr darin zu sehen, daß die Reaktionsprodukte in wasserhaltigen Silicat-Systemen meist sehr feinkristallin, z. T. submikroskopisch feinkörnig sind und so lange schwer oder nicht identifizierbar blieben, wie man auf das Lichtmikroskop als einziges Hilfsmittel zur Phasenanalyse angewiesen war. Aus dem gleichen Grunde haben auch die als Minerale bekannten Hydrosilicate lange Zeit ein unklares Kapitel der Mineralchemie dargestellt, das erst in neuerer Zeit, vorwiegend durch röntgenographische Methoden, erschlossen wurde²⁾. Durch den Ausbau unserer Kenntnisse dieser Verbindungen und die Anwendung röntgenographischer Methoden ist eine erfolgreiche Bearbeitung wasserhaltiger Silicat-Systeme möglich geworden. Außerdem hat sich in jüngster Zeit für die Erkennung der Reaktionsprodukte hydrothermaler Silicat-Reaktionen die Elektronenmikroskopie als sehr wertvolle Methode erwiesen³⁾.

Vf. hat vor einer Reihe von Jahren mit dem Studium von hydrothermalen Reaktionen in zunächst möglichst einfachen Silicat-Systemen begonnen. Später haben W. Jander und U. Hofmann mit Mitarbeitern entsprechende Arbeiten aufgenommen. Das Ziel dieser ersten Arbeiten konnten nicht sofort vollständige Systemuntersuchungen, als zunächst ein Abtasten der hydrothermalen Reaktionen überhaupt und ganz besonders eine Sicherstellung der Bildungsweise und Natur einiger besonders markanter Reaktionsprodukte sein. Diese Arbeiten haben bereits so interessante Erkenntnisse gebracht, daß ein kurzer Überblick über den jüngsten Stand der Untersuchungen allgemeines Interesse verdienen dürfte.

Die Darstellung beschränkt sich auf Reaktionen und Reaktionsprodukte aus den Systemen



die Vf. großenteils aus eigener Erfahrung bekannt sind. In diesen Untersuchungen wurde auch besonders die Natur der Reaktionsprodukte eingehend studiert.

In dem weiteren wichtigen System $\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ liegen die Verhältnisse recht kompliziert. W. Jander u. B. Franke haben in jüngster Zeit mit einer systematischen Bearbeitung dieses Systems begonnen⁴⁾.

Grundsätzliches zur Methodik.

Um die Kieselsäure in den genannten Systemen zur Reaktion zu veranlassen, ist es meist nötig, unter hydrothermalen Bedingungen, d. h. bei Temperaturen über 100°, zu arbeiten. Die Umsetzungen wurden also i. allg. in Autoklaven vorgenommen, indem die schwerlöslichen Komponenten der Systeme (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO und CaO) in Form von Oxyden oder Oxydhydraten in Wasser oder Lösungen der leichtlöslichen Komponenten erhitzt wurden. Nur in Mg-haltigen Systemen konnten Reaktionen zwischen Kieselsäure und Magnesiumoxyd schon beim Kochen beobachtet werden⁵⁾. Es entstehen dabei Gele, die eine röntgenographisch nachweisbare, wenn auch sehr unvollkommene Struktur haben. Sie bestehen in den untersuchten Fällen aus einzelnen Magnesiumhydrosilicat-Schichten, z. B. von Montmorillonit-Struktur, die jedoch sehr unregelmäßig gegeneinander orientiert sind. Eine regelmäßige Orientierung und Verwachsung der Schichten wird erst bei Steigerung der Temperaturen in hydrothermale Bereiche hinein erreicht. Eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zwischen Aluminiumoxyd und Kieselsäure gibt es nicht. Hier sind kristallisierte Neubildungen bei nach Stunden messenden Reaktionsdauern erst oberhalb etwa 250° nachweisbar.

Das Bestreben, möglichst eindeutige Verhältnisse zu schaffen, hat dazu veranlaßt, die oxydischen Ausgangskomponenten in sehr reiner Form zu verwenden. Die Reaktionsträgheit der Systeme ist der Grund dafür, daß möglichst reaktionsfähige Modifikationen gewählt werden. Bei den Aluminiumoxydhydraten fällt die Reaktionsfähigkeit in der Reihenfolge der Stabilität der Hydrate Böhmit-Bayerit-Hydrargillit. Auch im Verhalten frischer und getrockneter Kieselgele machen sich bereits Unterschiede bemerkbar. Gemeinsame Gelfällungen der schwerlöslichen Oxydhydrate stellen wohl ein Optimum der Reaktionsfähigkeit wie Homogenität dar. Im übrigen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Fall zu Fall auch bei den verschiedenen Systemzusammensetzungen verschieden. Kaolinit bildet sich schon in etwa 1 h bei 300°, Kalifeldspat dagegen bei der gleichen Temperatur erst in etwa 150 h.

Bei den im folgenden verwerteten Versuchen ist die Erhitzung statisch, oft auch nach der hydrothermalen Abschreckungsmethode, vorgenommen worden. Die aus den schwerlöslichen Oxydhydraten bestehende feste Phase ruhte entweder im Pt- oder Ag-Tiegel des Autoklaven, in dem sie mit der wäßrigen Lösung überschichtet war⁶⁾, oder wurde darin bewegt⁷⁾. Die Reaktionen spielen sich also in heterogenen Systemen an der Phasengrenzfläche fest/flüssig bei unterkritischen, an der Phasengrenzfläche fest/gasförmig bei überkritischen Temperaturen ab. Zweifellos sind die Reaktionsbedingungen derart, daß Abweichungen von den Gleichgewichten, die sich im Idealfall bei der Kristallisation der gesättigten Lösungen der Komponenten ergeben würden, zu erwarten sind. Nach unseren Erfahrungen entstehen in der Tat mitunter instabile Verbindungen, jedoch meist in verhältnismäßig kleinen Anteilen. Sie sind i. allg. im Röntgendiagramm überhaupt nicht, erst im Elektronenmikroskop bei einer „Korn-

¹⁾ Eine Zusammenstellung der älteren Arbeiten siehe bei G. W. Morey u. E. Ingerson, Econ. Geol. 32, No. 5, 607 [1937].

²⁾ In Deutschland besonders durch U. Hofmann, C. W. Correns u. Mitarbeiter. Vgl. z. B. U. Hofmann, diese Ztschr. 55, 283 [1942].

³⁾ W. Noll, Kolloid-Z. 107, 181 [1944].

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 247, 161 [1941].

⁵⁾ H. Strese u. U. Hofmann, ebenda 247, 65 [1941].

⁶⁾ Versuchsbedingungen von Vf. u. H. Strese u. U. Hofmann.

⁷⁾ W. Jander, I. Wuhrer, Z. anorg. allg. Chem. 235, 273 [1938].