

291. Georg-Maria Schwab und Hatsuo Nakamura: Über die katalytischen Eigenschaften definiert aktiver Oxyde*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität München.]

(Eingegangen am 15. Juli 1938.)

Einleitung.

In neuerer Zeit haben Fricke und seine Schule¹⁾ den Überschuß des Energieinhalts aktiver Oxyde calorimetrisch bestimmt und durch röntgenographische Untersuchung seine Ursachen in Teilchenverkleinerung, Gitterdehnung oder Gitterstörung festlegen können. Auf diese Weise ist bereits eine Anzahl von Oxyden quantitativ und qualitativ definierter „Aktivität“ entstanden, und es war vom Standpunkt der heterogenen Katalyse aus interessant, welche dieser Aktivitätsarten in Beziehung zu der katalytischen Aktivität steht und in welcher. In Zusammenarbeit des Frickeschen und des Chem. Laborat. d. Universität München wurden daher zwei derartige Stoffe hergestellt und katalytisch durchgemessen, und zwar KupferII-oxyd und Magnesiumoxyd, die beide einerseits in ihren Energie- und Gitterverhältnissen definiert, andererseits uns als Katalysatoren des Stickoxydulzerfalls hinlänglich vertraut sind^{2) 3)}).

Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Die für die katalytischen Messungen angewandte Apparatur war die für die Reaktionskinetik ungeformter Kontakte schon mehrfach bewährte Thermosyphon-Apparatur in der zuletzt ausgebildeten Ausführungsform von G.-M. Schwab und H. Zorn⁴⁾. Ihr Grundgedanke ist der, daß das Reaktionsgemisch infolge einer Temperaturdifferenz in einer Kreisleitung umläuft und dadurch der Katalysator immer von Frischgas der manometrisch angezeigten Zusammensetzung umspült ist. Abgeändert wurde die Anordnung nur insofern, als das bisher als Träger des Katalysators angegebene Platinnetz im Falle des Kupferoxyds (s. weiter unten) durch eine Jenaer Glasfritte G 4 ersetzt wurde. Sie ist etwa 5-mal inaktiver als das Platinnetz und brachte auch bei 580° erst < 3% des Gesamtumsatzes hervor. Die angewandten Stickoxydul-Anfangsdrucke lagen um 100 mm, Zusätze wurden wegen der schon bekannten Kinetik nicht gemacht. Bei den hohen und engen Temperaturbereichen der Messungen läßt sich die Fehlergrenze in den Aktivierungswärmen auf etwa ± 2 kcal abschätzen; vergl. dagegen ^{3) 4)}. Im Logarithmus der Aktionskonstanten bedeutet das eine Unsicherheit von ± 0.5 . Die Einzelheiten über die Ausführung und Auswertung der Versuche entsprachen den Angaben von Schwab, Staeger und v. Baumbach³⁾. Das Stickoxydul stellte uns die I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, in einer Stahlflasche zur Verfügung. Es wurde durch fraktionierte Sublimation gereinigt, in einem Gasometer über gesättigter Kochsalzlösung gespeichert und portionsweise über Phosphorperoxyd in einen Vorratskolben übergeführt.

*) 2. Teil der Dissertat. Nakamura, Universität München 1938 (D 19).

1) s. z. B. R. Fricke, B. **70**, 138 [1937].2) G.-M. Schwab u. H. Schultes, Ztschr. physik. Chem. [B] **9**, 265 [1930].3) G.-M. Schwab, R. Staeger u. H. H. v. Baumbach, Ztschr. physik. Chem. [B] **21**, 65 [1933].4) Ztschr. physik. Chem. [B] **32**, 169 [1936].

Versuche mit Magnesiumoxyd.

Präparate: Wärmeinhalt und Gitterzustand aktiver Magnesiumoxyde bestimmter Herstellungsart sind von R. Fricke und J. Lüke⁵⁾ an Präparaten aus Hydroxyd untersucht worden. Auf die Ergebnisse kommen wir weiter unten zurück. Hr. Fricke stellte nun nach den dort gegebenen Vorschriften für unsere katalytischen Messungen zwei Präparate her und machte uns darüber folgende Angaben:

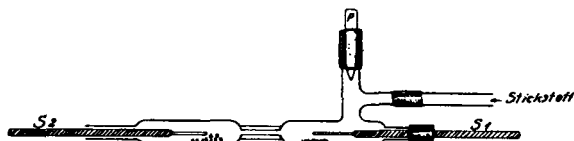
Magnesiumhydroxyd wurde hergestellt nach der Methode von R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck⁶⁾, d. h. durch Fällung aus Chlorid mit Ammoniak unter peinlicher Fernhaltung von Kohlensäure und Kieselsäure.

MgO I (1000°) wurde daraus durch 1-stdg. Erhitzen bei 1000° im elektrischen Ofen unter Überleiten eines kohlendioxydfreien Stickstoffstromes gewonnen.

MgO II (350°) wurde durch 2-stdg. Entwässern im Ölpumpenvakuum (etwa 0.1 mm) bei 350° neben kaltem Phosphorpentoxyd gewonnen.

Danach entspricht Präparat I ungefähr dem MgO 1 von Fricke und Lüke⁵⁾, Präparat II ungefähr dem dort beschriebenen MgO 7.

Körnung: Da in der verwandten Meßapparatur der Katalysator in Form einiger Körner auf einem senkrecht zur Strömungsrichtung stehenden Platinnetz liegt, mußten die erhaltenen Pulver gekörnt werden. Um dies unter Ausschluß von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit vorzunehmen, bedienten wir uns der in der Abbild. dargestellten Pillenpresse aus Glas, die scharf getrocknet und von rechts her mit reinem, trockenem Stickstoff durchströmt



App. zur Körnung u. Abfüllung von Magnesiumoxyd unter Stickstoff.

wird. P ist das Röhrchen mit dem Originalpräparat, dessen Spitze innerhalb des Stickstoffstromes abgebrochen wird. Von dem herabgefallenen Pulver schiebt man mit dem dicht, aber beweglich mit Gummi eingeführten Bakelitstäbchen S_1 etwas in die capillare Verengung, in der es durch Stampfen mit dem Stäbchen S_2 zu Pillen geformt wird, die man einzeln nach links ausstößt. Schließlich wird an die linke Öffnung eine Reihe von Glasampullen angesetzt, in die die Körner im Stickstoffstrom durch Schütteln und Klopfen verteilt und einzeln eingeschmolzen werden.

Einfüllung: Von der Meßapparatur wurde der das Thermoelement tragende Verschußschliff abgenommen und die bei G.-M. Schwab und L. Rudolph⁷⁾ erwähnte Einfüllvorrichtung aufgesetzt, aus der durch Abbrechen der Ampullenspitze und Drehen eines Schliffes die Körner im Stickstoff-Gegenstrom auf das Platinnetz fielen. Die in den Tafeln angegebenen Gewichtsmengen sind jedoch nicht aus der loc. cit. erwähnten Rückwägung der Ampulle, sondern aus der Wägung des herausgenommenen Netzes nach

⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. **41**, 174 [1935].

⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936].

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **12**, 434 [1931].

dem Versuch ermittelt worden, weil beim Füllen zuweilen etwas Substanz am Netz vorbei auf den reaktionslosen Gefäßboden fiel.

Die Messungen: Zuerst wurde jedes Präparat so lange der Katalyse unterworfen, bis es konstante und reproduzierbare Geschwindigkeit im ganzen Meßbereich lieferte. Die Stickoxydulzeretzung an diesen Katalysatoren verlief dann, ebenso wie dies schon Schwab, Staeger und v. Baumbach³⁾ festgestellt hatten, streng nach I. Ordnung. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Tafel 1.

| Präparat | Vorbehandlung | Menge in mg | Temp.- Bereich ° C | q_s | $k \times 10^6$ 550° | $\log \alpha$ 1 g |
|--------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|-------|-------------------------|----------------------|
| I 1000° | unverändert | 16 | 550—590 | 40.0 | 11.3 | 8.5 |
| desgl. | an Luft | 16 | 520—583 | 39.0 | 12.2 | 8.3 |
| desgl. | nochmals Luft + 20h CO ₂ | 16 | 503—580 | 38.9 | 13.8 | 8.3 |
| II 350° | unverändert | 15 | 460—512 | >28 | (18.3) | >5.4 |
| desgl. | an Luft | 15 | 527—584 | 36.8 | 12.9 | 7.7 ₄ |
| desgl. | nochmals Luft | 15 | 507—573 | 42.0 | 8.3 | 8.9 |
| 1933 ³⁾ | 800—1000° an Luft | | | 37.1 | | 9.8 |

Die erste Spalte gibt das benutzte der oben erwähnten Oxyde an, die zweite die damit vorgenommene Behandlung, die dritte die anwesende Menge (es wurde nur eine Probe jedes Präparats untersucht), die vierte den Temperaturbereich, aus dem die Aktivierungswärme gewonnen wurde, die fünfte die scheinbare Aktivierungswärme q_s , die sechste die Geschwindigkeitskonstante bei einer Vergleichstemperatur, auf natürliche Logarithmen bezogen, und die letzte den dekadischen Logarithmus der Aktionskonstanten α aus der Gleichung

$$k = \alpha \cdot e^{\frac{-q_s}{RT}}$$

Besprechung: Das bei 1000° gewonnene Präparat I zeigt eine Aktivierungswärme von etwa 40 kcal und eine Aktionskonstante von der Größenordnung $10^{8.5}$. Diese charakteristischen Maßzahlen sind innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von der Behandlung, die dieses Präparat durch nachträglichen Aufenthalt in feuchter Laboratoriumsluft oder sogar in Kohlendioxyd erlitten hat, seine katalytischen Zentren sind also bei der Herstellung gegenüber allen bei tieferer Temperatur erfolgenden Eingriffen stabilisiert. Nach Fricke und Lücke⁵⁾ beruht die Überschußenergie der verschiedenen Magnesiumoxyde vorwiegend auf Gitterdehnungen infolge orientierter Aufwachsung auf das Gitter des noch verbliebenen Hydroxyds (s. auch W. Büssem und F. Köberich⁶⁾). Diese Dehnung kann bei dem aktivsten Magnesiumoxyd bis 0.7% der Gitterabstände gehen. Bei einem bei 1000° hergestellten Präparat (MgO 1, loc. cit.) dagegen ist sie vollkommen verschwunden und der Abstand

³⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 17, 310 [1932].

des stabilen Periklasgitters erreicht. Es ist daher verständlich, daß solche Präparate auch ihre katalytischen Eigenschaften nicht mehr verändern.

Demgegenüber bedeutet für das bei 350° gewonnene MgO II schon die Messung selbst in dem angegebenen Bereich einen Eingriff in das Gefüge. Hier konnte nämlich die Reaktion erst oberhalb der Herstellungstemperatur überhaupt messend verfolgt werden. Die Werte für das „unveränderte“ Präparat mußten daher sehr rasch und cursorisch aufgenommen werden und stellen außerdem nur untere Grenzwerte dar. Fast noch stärker als die Messung selbst verändert eine Behandlung mit feuchter Luft die Eigenschaften dieses Präparates, und zwar in dem Sinne, daß es schließlich in Aktivierungswärme und Aktionskonstante ganz die Werte von MgO I erreicht und sogar innerhalb der Meßfehler überschreitet. Daß bei dieser Verschlechterung die Aktionskonstante zunimmt, bedeutet nicht ohne weiteres eine Zunahme der Gesamtzahl der aktiven Stellen, sondern entspricht nur einer allgemeinen Regel (s. z. B. G.-M. Schwab und H. Schultes⁹⁾).

MgO II sollte entsprechend dem MgO 7 von Fricke und Lücke eine Gitterdehnung um etwa 0.35% aufweisen. Nach der Katalyse dagegen wäre es eher mit einem MgO 600° zu vergleichen, das, wie man nach Fricke und Lücke interpoliert, höchstens noch Gitterdehnungen um 0.1% aufweisen dürfte. Hr. Fricke hat unseren Katalysator nach der hier angeführten Meßreihe unter Standardbedingungen röntgenographisch untersucht, und es ist tatsächlich deutlich ersichtlich, daß die starke Gitterdehnung des MgO 350° durch unsere Behandlung vollkommen zurückgegangen ist.

Bemerkt sei noch, daß Schwab, Staeger und v. Baumbach³⁾ seinerzeit sechs MgO-Präparate untersucht haben, die alle bei 800° oder 1200° aus MgO (Merck) oder MgCO₃ (Merck) gewonnen worden waren (wie Merck uns mitteilt, wird sein MgO aus 3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O hergestellt). Sie geben als Durchschnitt eine den unsrigen ähnliche Aktivierungswärme und auch eine nach Umrechnung ähnliche Aktionskonstante. Ob der geringe Unterschied zwischen den Carbonat- und unseren Hydroxyd-Präparaten von 1000° reell ist, kann nicht entschieden werden.

Beim Magnesiumoxyd kann mit sinkender Herstellungstemperatur der Energieinhalt nach Fricke und Lücke bis zu 2.7 kcal/Mol zunehmen, und diese Zunahme ist hauptsächlich verursacht durch Gitterdehnung. Gleichzeitig nimmt die Aktivierungswärme, die eine Stickoxydulmolekel an diesem Gitter benötigt, um Beträge ab, die sogar noch höher sind. Mit verschwindender Gitterdehnung verschwindet diese Abnahme. Die Aktivierungswärme ist daher hier direkt mit dem Gitterbau verknüpft; sie ist, ebenso wie die Gesamtenergie, eine Funktion des Gitters. Möglicherweise spielt dabei eine synergetische Erniedrigung an der Verwachsungsstelle von Oxyd- und Hydroxydgitter eine Rolle. Die Sekundärstruktur der Oxyde (R. Fricke und Ch. Feichtner¹⁰⁾) hat bei unseren gekörnten Präparaten offenbar keinen Einfluß, denn während die „Sekundäroberfläche“ des 1000°-Präparats 150-mal kleiner ist als die des 500°-Präparats, ist die Aktionskonstante dennoch höher.

Versuche mit Kupferoxyd.

Präparate: In der vorangehenden Mitteilung haben R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner¹¹⁾ Kupferoxyde verschiedener Herstellungs-

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 15, 411 [1934].

¹⁰⁾ B. 71, 131 [1938].

¹¹⁾ B. 71, 1744 [1938].

temperatur nach der calorimetrischen, der röntgenographischen und der Emanier-Methode untersucht und gekennzeichnet. Die aus dieser Reihe für katalytische Messungen in Frage kommenden und uns zur Verfügung gestellten Vertreter waren wie folgt gewonnen worden:

CuO wurde kalt gefällt, bei 80° getrocknet, durch ein Sieb mit 0.15 mm Maschenweite gesiebt und 2 Stdn. bei 80° nachgetrocknet.

CuO 400° wurde dann 2 Stdn. bei 400° im Strömungs-Ofen getempert.

CuO 600° wurde bei 600° ebenso behandelt.

CuO 800° wurde 2 Stdn. im elektrischen Tiegel-Ofen bei 800° getempert.

Auf die analytischen Daten und sonstigen Eigenschaften dieser Oxyde, wie sie in der vorangehenden Arbeit festgestellt wurden, kommen wir unten zurück. Während CuO 400° noch einen bräunlichen Stich hat, wird die Farbe mit steigender Herstellungstemperatur immer schwärzer. Außerdem wurde noch ein Kupferoxyd untersucht, das aus CuO p.a. (Merck) durch Anteigen mit wäßrigem Alkohol und mehrstündiges Erhitzen auf 650° gewonnen worden war und reaktionskinetisch durch die Messungen von Schwab und Schultes²⁾ und besonders Schwab und Staeger¹²⁾ charakterisiert ist.

Einfüllung: Es wurde zunächst versucht, die Frickeschen Kupferoxyd-Präparate, um sie nicht zu verändern, in der beim Magnesiumoxyd beschriebenen Weise in trockenem Zustande zu kornen. Dies gelang jedoch auch bei langem und geduldigem Klopfen auf die Stempel der Presse (Abbild.) nicht, die Körner zerfielen sofort wieder. Das steht gewiß im Zusammenhang mit der äußerst geringen Verbackung der Primärteilchen zu Sekundärteilchen, die Fricke¹¹⁾ aus der Gleichheit der röntgenographischen Primäroberfläche mit der aus dem Emaniervermögen ermittelten Sekundäroberfläche bei hohen Teilchengrößen erschlossen hat. Es wurde daher auf eine Körnung überhaupt verzichtet, die Pulver mit Hilfe der Pillenpresse lediglich als solche auf Ampullen verteilt und aus diesen, wie beim Magnesiumoxyd beschrieben, auf die an Stelle des Platinnetzes getretene Glasfrittenplatte geschüttet.

Die Messungen: Nach den genauen Messungen von Schwab und Staeger verläuft die Stickoxydul-Spaltung an Kupferoxyd nicht genau nach I. Ordnung, vielmehr gilt hier eine Langmuirsche Geschwindigkeitsgleichung von der Form:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kc}{1 + \frac{b}{2}(a - c) + \beta c},$$

wo a der Anfangsdruck, c der jeweilige Druck des Stickoxyduls, b der Adsorptionskoeffizient des Sauerstoffs, β derjenige des Stickoxyduls ist. Da β außer bei den tiefsten Temperaturen gegenüber b verschwindet (loc. cit.), bedeutet diese Gleichung eine etwas höhere als I. Ordnung des Einzelversuchs. Wir fanden dies ebenfalls und konnten auch durch Hemmungsversuche b -Werte von der gleichen Größe wie Schwab und Staeger erhalten. Da jedoch die hierzu nötigen zahlreichen Hemmungsversuche, besonders bei CuO 400°, zu einer im Rahmen unserer Fragestellung nicht tragbaren Verschlechterung der Kontakte führen, haben wir auf die exakte Auswertung der Kinetik verzichtet und, statt den Temperaturkoeffizienten von k zu bestimmen, der q_s liefern würde, die Versuche so ausgewertet, als ob sie

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) 15, 418 [1934].

streng nach I. Ordnung verliefen, und so eine Brutto-Aktivierungswärme q_b erhalten. Wenn man dabei den Stickoxydul-Anfangsdruck bei allen Temperaturen gleich wählt (hier 120 oder 160 mm), so lehrt eine eingehende Durchrechnung (H. Nakamura¹³⁾), daß der dabei begangene Fehler auch unter extremen Annahmen über die Adsorptionswärmen noch innerhalb der zufälligen Fehlergrenzen unserer Messungen bleibt. Dies zeigen auch die Versuche von Schwab und Staeger¹²⁾, die an einem Präparat q_s und q_b genauer gemessen haben. Die Ergebnisse der nach diesen Gesichtspunkten ausgewerteten Versuche enthält Tafel 2.

Tafel 2.

| Präparat | Vorbehandlung | Menge in mg | Temp.- Bereich ° C | q_b | k | log α 1 g |
|----------|-------------------------|----------------|--------------------------|-------|-------|---------------------|
| | | | | | 435° | |
| 400° a | unverändert | 35 | 380—438 | 39.4 | 0.053 | 12.3 |
| 400° a | obiges, lange benutzt | 35 | 435—512 | 34.8 | 0.039 | 10.7 |
| 400° b | befeuchtet*) | 41 | 354—456 | 34.8 | 0.184 | 11.4 |
| 400° b | obiges, 30' auf 490° | 41 | 360—469 | 32.7 | 0.13 | 10.5 _s |
| | | | | | 550° | |
| 600° b | unverändert | 33 | 515—584 | 30.9 | 0.095 | 8.6 |
| 600° a | unverändert | 27 | 515—592 | 30.9 | 0.042 | 8.3 |
| 600° a | obiges, 22 h in Luft | 27 | 515—595 | 30.3 | 0.037 | 8.2 |
| 600° a | obiges, 2.5 h Vak. 568° | 27 | 520—587 | 28.6 | 0.033 | 7.7 |
| 600° c | befeuchtet*) | 47 | 488—579 | 31.0 | 0.12 | 8.7 |
| Staeger | 5 Jahre in Luft | 19 | 499—563 | 32.0 | 0.018 | 8.5 |
| Staeger | Messung 1933 | 27 | 490—590 | 26—29 | — | 7.6 |
| 800° | unverändert | — | 500—600 | — | 0.00 | — |

*) Mit destilliertem Wasser befeuchtet und im Reaktionsgefäß bei der nächsten Meßtemperatur getrocknet.

Die Bedeutung der Spalten ist die gleiche wie in Tafel 1.

Besprechung: Das Verhalten des Kupferoxyds ist in auffallender Weise dem des Magnesiumoxyds entgegengesetzt. Allerdings ist die absol. Wirksamkeit auch hier bei den Tieftemperatur-Präparaten am größten; die Geschwindigkeiten, die CuO 400° bei 435° bewirkt, werden von CuO 600° erst bei 550° erreicht, während CuO 800° überhaupt bis 600° unwirksam ist. Während aber beim Magnesiumoxyd die thermische Inaktivierung durch eine Vergrößerung der Aktivierungswärme und trotz gleichzeitiger Vergrößerung der Aktionskonstante eintritt, ist es hier umgekehrt. Beim CuO 400° geht schon nach langer Benutzung die Aktivierungswärme zurück, doch wird diese Reaktionserleichterung durch eine starke Verringerung der Aktionskonstanten überkompensiert. Eine Zwischenbehandlung mit Wasser scheint nur eine gewisse Gefüge-Lockerung, entsprechend dem schlechten Zusammenhalt der Sekundärteilchen, zu bewirken. Tempern bei 490° hingegen erniedrigt wiederum die Aktivierungswärme, was abermals wegen des Abfalls der Aktionskonstante von einer Verschlechterung begleitet ist.

¹³⁾ Dissertat. München, 1938.

In derselben Richtung liegt in verstärktem Maße der Effekt des Übergangs zum $\text{CuO } 600^\circ$, das eine erheblich verringerte Aktivierungswärme, aber trotzdem wegen der unverhältnismäßig stark abgesunkenen Aktionskonstante eine viel schlechtere Wirksamkeit hat. Behandlung mit atmosphärischer Luft ist hier ohne Einfluß, wie sowohl das neue als auch das alte Staegersche Präparat gleicher Herstellungstemperatur zeigen. Tempern im Vak. wirkt hingegen ebenso wie bei $\text{CuO } 400^\circ$. Wasser wirkt wieder auflockernd (und zugleich vielleicht „verjüngend“ auf die Aktivierungswärme).

Bei $\text{CuO } 800^\circ$ ist offenbar die Aktionskonstante so stark abgefallen, daß eine Wirksamkeit in unserem Temperaturbereich nicht mehr festgestellt werden kann.

Der Vergleich dieser eigenartigen Resultate mit den sonstigen Eigenschaften der in Frage stehenden Präparate sei zunächst für das Präparat „Staeger“ durchgeführt, das sich trotz seiner verschiedenen Herkunft reaktionskinetisch befriedigend an das Frickesche $\text{CuO } 600^\circ$ anschließt. Auch sein von uns aus dem Glühverlust bestimmter Wassergehalt von 0.15% entspricht sehr gut dem Frickeschen von 0.2%. Das Röntgendiagramm, das Hr. Fricke unter Standardbedingungen von diesem Präparat aufgenommen hat, unterscheidet sich ebenfalls in Beugungswinkeln, Intensitäten, Linienbreiten und Schleierschwärzung in keiner Weise von $\text{CuO } 600^\circ$.

Die röntgenographischen, analytischen, calorimetrischen und Emanations-Daten der vorangehenden Mitteil. haben nun ergeben, daß in der Reihe unserer Kupferoxyde sich der mit steigender Herstellungstemperatur um maximal 1.45 kcal/Mol. fallende Energieinhalt nicht auf Gittereigenschaften zurückführen läßt, daß sich vielmehr die Präparate außer durch fallenden Wassergehalt vor allem durch ansteigende Primärteilchen-Durchmesser unterscheiden, die mit einem sinkenden Gehalt an amorphem Material Hand in Hand gehen (die Sekundärteilchen sind mit den Primärteilchen offenbar identisch).

Dabei steigt die spezifische Oberfläche von $\text{CuO } 600^\circ$ bis $\text{CuO } 400^\circ$ um einen Faktor 8, während die Aktionskonstante im frischen Zustand gleichzeitig um den Faktor 10000 steigt. Selbst die Zahl der Krystallecken kann aber wegen der nachgewiesenermaßen ähnlichen Krystallform nur um den Faktor $8^3 = 500$ ansteigen. Der Rest des Anstiegs muß daher auf das Konto des allgemeinen Anstiegs der Aktionskonstanten mit den Aktivierungswärmen⁹⁾ gesetzt werden.

Im Grundphänomen stehen wir daher einfach vor der Aufgabe, zu erklären, warum hier die kleineren Teilchen, umgeben von amorphem Material und etwas Wasser, erhöhte Aktivierungswärmen aufweisen. Dies kann nicht ohne ad hoc-Hypothesen geschehen. Jedoch existiert bereits ein anderer Befund für die Stickoxydul-Spaltung an Kupferoxyd, der von ganz ähnlicher Natur ist. Schwab und Schultes⁹⁾ haben nämlich an dem Mischkatalysator $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ gefunden, daß beim Zuschlag von Aluminiumoxyd zum Kupferoxyd ebenfalls die Wirksamkeit zunimmt trotz zunehmender Aktivierungswärme, weil die Aktionskonstante gewaltig erhöht wird (sogenannte „anomale Verstärkung“). Schwab und Staeger¹²⁾ haben dies bestätigt und auf reaktionskinetischem Wege wahrscheinlich gemacht, daß der Effekt auf einer erhöhten Adsorptionskapazität für Stickoxydul bei gleichzeitiger Bildung einer Grenzflächenverbindung beruht. G. Wagner, G.-M. Schwab und

R. Staeger¹⁴⁾ haben auch hier röntgenographisch Teilchenverkleinerung des Kupferoxyds nachgewiesen, so daß völlige Analogie besteht. Möglicherweise ist also auch in unserem Falle die Erhöhung der Aktivierungswärme auf eine Veränderung der energetischen Verhältnisse an der Oberfläche der in amorphes Material + Wasser statt in Aluminiumoxyd eingebetteten kleinen Kryställchen zurückzuführen, die Erhöhung der Aktionskonstante aber auf eine erhöhte Adsorptionskapazität für Stickoxydul. Beides kann auf eine Verminderung der Adsorptionswärme zurückgeführt werden.

Rein phänomenologisch sei noch darauf hingewiesen, daß die beiden Magnesiumoxydpräparate bei einer Temperatur von 612°, die beiden Kupferoxydpräparate aber bei 353° je unter sich die gleiche (extrapolierte) Reaktionsgeschwindigkeit zeigen würden. Daher ist die Aktionskonstante des Kupferoxyds empfindlicher gegen Änderungen der Aktivierungswärme als die des Magnesiumoxyds. Der Unterschied im Verhalten beider Stoffe läßt sich also auch so ausdrücken, daß der Meßbereich beim Kupferoxyd oberhalb, beim Magnesiumoxyd aber unterhalb der angegebenen Schnittemperaturen liegt. Über die Ursache der entgegengesetzten Veränderlichkeit der Aktivierungswärmen sagt diese formale Betrachtung natürlich nichts aus.

Zusammenfassung.

Es wird die Spaltungsgeschwindigkeit von Stickoxydul an von Fricke hinsichtlich der Ursache ihrer Energieunterschiede charakterisierten aktiven Oxyden von Magnesium und Kupfer untersucht.

Beim Magnesiumoxyd besteht die katalytische Hitzeschädigung in einer Erhöhung der Aktivierungswärme bei gleichzeitiger, aber ungenügender Erhöhung der Aktionskonstante. Die Erhöhung kann auf das Verschwinden vorhandener Gitterdehnungen zurückgeführt werden.

Beim Kupferoxyd besteht die katalytische Hitzeschädigung dagegen in einer starken Verminderung der Aktionskonstanten bei gleichzeitiger, aber ungenügender Herabsetzung der Aktivierungswärme. Die höhere Aktivierungswärme der aktiveren, feinteiligeren Präparate wird vermutungsweise auf die Einbettung der Krystalloberflächen in amorphes Material + Wasser zurückgeführt, die hohe Aktionskonstante auf eine gesteigerte Adsorptionskapazität.

Wir danken Hrn. Geheimrat Wieland als Direktor des Laboratoriums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, der Münchener Universitätsgesellschaft, der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und der Linde-Gesellschaft für Luftverflüssigung für die zur Verfügung gestellten Mittel, Apparate und Materialien, Hrn. Prof. Fricke für die Überlassung seiner Präparate.

Der eine von uns (N.) ist ferner der Kawasaki K. K. für ein Stipendium zu tiefstem Dank verpflichtet.

München, Juli 1938.

¹⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **27**, 439 [1934].