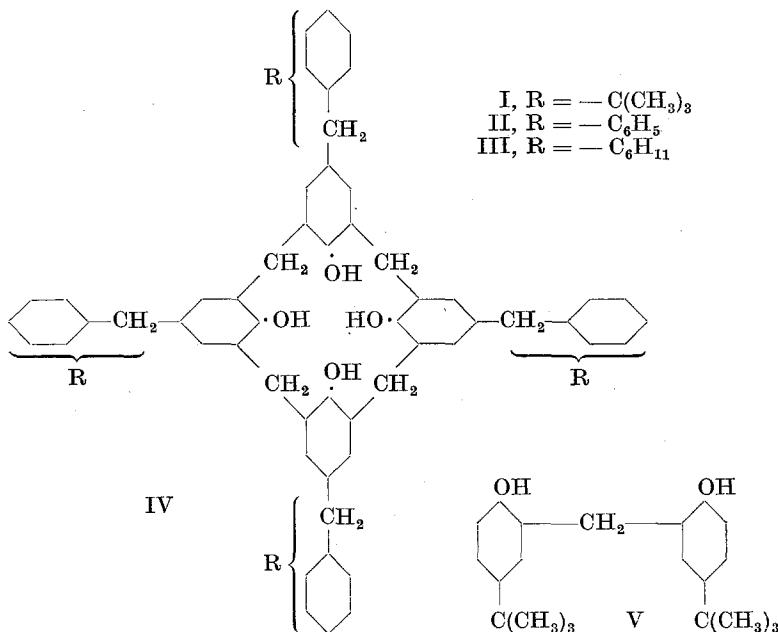


Resite. Ihr Molekulargewicht beträgt 785, acht Kerne sind durch Methylenbrücken verknüpft. Analog gebaute Verbindungen entstehen auch, wie J. B. Niederl<sup>2</sup> gezeigt hat, durch saure Kondensation von Phenolen mit Aldehyden.



Nähtere Einzelheiten über die Ergebnisse unserer Untersuchungen werden wir in einer demnächst erscheinenden besonderen Mitteilung bringen.

### Zur Frage der Abhängigkeit der Aktivität eines Katalysators von der Vorbehandlungstemperatur. (Vorläufige Mitteilung.)

Von E. Cremer und R. Baldt.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 11. Aug. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Bei sehr vielen heterogenen Umsätzen findet man bei der Auswertung kinetischer Messungen nach der Arrheniusschen Gleichung einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den beiden Konstanten dieser Gleichung, der die Form hat:

$$\log A = q/a + \text{const.} \quad (1)$$

(Aktivität  $A$ , Aktivierungswärme  $q$ )

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 62, 2512 (1936).

Über einen großen Bereich in  $A$  und für chemisch verschiedene Substanzen konnte diese Beziehung erstmalig beim Alkoholzerfall an III-Oxyden gefunden<sup>1</sup> und unter Heranziehung älterer Messungen (Grimm und Schwamberger<sup>2</sup>) gezeigt werden, daß es sich hier um ein allgemeines, extreme Verhältnisse ausgleichendes Prinzip der Katalyse handelt. Schon etwas früher hatte Constable<sup>3</sup> für einen speziellen Fall und einen verhältnismäßig kleinen Variationsbereich in  $A$  und  $q$  auf das Vorliegen dieser Beziehung hingewiesen und auch eine theoretische Erklärung der Tatsache versucht.

Nach der üblichen Deutung des  $A$ -Faktors der Arrheniusschen Gleichung lag es nahe, für die große Verschiedenheit der Aktivität eine verschiedene Zahl aktiver Zentren verantwortlich zu machen. Eine Gesetzmäßigkeit der Form (1) kann man dann erwarten, wenn man sich eine Verteilung der Zentren nach einer Gaußschen Fehlerkurve<sup>3</sup> oder nach einer Boltzmannschen  $e$ -Funktion<sup>4</sup> vorstellt. Nach der letzteren Annahme müßte ein Einfrieren einer solchen Verteilung bei hohen Temperaturen stattgefunden haben und sich eine Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur ergeben.

Schwab<sup>5</sup> hat nun versucht, aus den von Grimm und Schwamberger gegebenen Daten den Beweis für das Vorliegen einer solchen Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur zu erbringen und hierzu für Chloride gleicher Wertigkeit die Schnittpunkte im  $\log k_1/T$ -Diagramm konstruiert. Er meinte schließen zu dürfen daß die zu den Schnittpunkten gehörigen Temperaturen wirklich den Herstellungstemperaturen der Katalysatoren entsprächen.

Diese Deutung ist jedoch bei den meisten so erhaltenen Temperaturen schon a priori anfechtbar:

1. Die errechnete Herstellungstemperatur liegt beim  $TlCl$  beim Schmelzpunkt dieses Salzes und kommt beim  $AgCl$  und  $PbCl_2$  dem Schmelzpunkt sehr nahe.

2. Für  $CaCl_2$  errechnet sich eine Temperatur ( $477^\circ K$ ), bei der die Substanz erhebliche Mengen Wasser enthalten würde.

3. Bei den Chloriden des Mg, Ca und Ba, sowie den Fluoriden des Mg und Ca liegt der gefundene Schnittpunkt bei etwa  $470^\circ K$ , während das Meßintervall bei  $250$  bis  $350^\circ C$ , also höher als die errechnete Vorbehandlungstemperatur, liegt.

Wir haben nun eigene Messungen des Äthylchloridzerfalls an einigen Chloriden vorgenommen<sup>6</sup> und gefunden, daß zwar die Beziehung (1)

<sup>1</sup> E. Cremer, Z. physik. Chem. (A) 144, 231 (1929).

<sup>2</sup> H. G. Grimm und E. Schwamberger, Reun. intern. Chim. Phys. 3, 214 (1928).

<sup>3</sup> F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 108, 355 (1925).

<sup>4</sup> E. Cremer und G. M. Schwab, Z. physik. Chem. (A) 144, 243 (1929).

<sup>5</sup> G. M. Schwab, Z. physik. Chem. (B) 5, 406 (1929).

<sup>6</sup> E. Cremer und R. Baldt, vgl. R. Baldt, Dissertation, Innsbruck 1948.

in einem großen Bereich gilt, aber ein Zusammenhang zwischen der Vorbehandlungstemperatur und der Größe  $\alpha$  nicht besteht. Ein Einfluß der Vorbehandlungstemperatur war allerdings bei unseren Messungen vorhanden, doch wirkte er sich nicht auf die Größe  $\alpha$ , sondern auf die Aktivierungswärme  $q$  aus. Die Grimm-Schwarbergerschen Messungen würden sich dann mit den unsrigen überdecken, wenn das  $\text{BaCl}_2$  dort bei  $\sim 600^\circ \text{K}$  und das  $\text{CaCl}_2$  bei  $\sim 650^\circ \text{K}$  vorbehandelt worden wäre.

Die Ablehnung der Deutung der Temperaturkoordinate des Schnittpunktes im  $\log k \cdot 1/T$ -Diagramm als Herstellungstemperatur gilt nun ceteris paribus auch für die Vermutung, die von dem einen von uns<sup>7</sup> bezüglich der Erklärung der Beziehung (1) bei den Oxydkatalysatoren mehrfach geäußert wurde. Der Fall liegt hier insofern anders, als die erste experimentelle Prüfung der nur zögernd als „Möglichkeit“ gegebenen Erklärung ein überraschend positives Ergebnis lieferte. Die ersten Messungen von Adsorptionsisothermen des Äethylalkohols an Neodymoxyd<sup>7</sup> ergaben ebenso wie ihre spätere Nachprüfung und Erweiterung<sup>8</sup> eine eindeutige Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur, die sehr gut durch das Vorliegen einer Boltzmannschen Verteilung der Adsorptionszentren auf dem Katalysator gedeutet werden kann. Wir kommen somit zu dem Schluß, daß bei gewissen Katalysatoren wirklich eine Zentrenverteilung vorliegt, die exponentiell mit  $1/T$  abnimmt (wobei  $T$  eine Herstellungstemperatur oder ein Maß für die Unordnung der Oberfläche bedeutet). Es ist also die postulierte Zentrenverteilung hier wirklich vorhanden, aber die eingehende Prüfung ergibt, daß sie quantitativ doch nicht imstande ist, die ganze Größe des Effektes zu erklären, wie für die Äthylchloridspaltung an  $\text{BaCl}_2$  kürzlich eingehend gezeigt wurde.<sup>9</sup>

Für den Alkoholzerfall ist es *M. Schilling*<sup>10</sup> gelungen, an Al-Oxyden Unterschiede von 10 Zehnerpotenzen in den *A*-Faktoren aufzuzeigen. Eine solche Variabilität bei Pulvern ähnlicher Oberfläche scheint uns nicht mehr durch die Änderung der Anzahl von Zentren deutbar zu sein. Bei all den Fällen, bei denen ein so großer Unterschied in der Aktivität auftritt, glauben wir, daß es sich um einen völlig neuen Mechanismus handelt, für den wir den quantenmechanischen Übertritt eines Elektrons in Vorschlag gebracht haben.<sup>9</sup> Für die Alkoholspaltungsreaktion würde dieser Mechanismus mit den neuerdings von *Eucken* und *Wicke*<sup>11</sup> gegebenen Vorstellungen des Reaktionsverlaufes nicht in Widerspruch stehen.

<sup>7</sup> *E. Cremer*, Z. angew. Chem. **51**, 834 (1938); *E. Cremer* und *S. Fligge*, Z. physik. Chem. (B) **41**, 453 (1939).

<sup>8</sup> *E. Cremer*, Mh. Chem. **77**, 126 (1947); *K. Schilling*, ibid. S. 134.

<sup>9</sup> *E. Cremer*, Experientia **4**, 349 (1948).

<sup>10</sup> *M. Schilling*, Diplomarbeit, Innsbruck 1944.

<sup>11</sup> *A. Eucken* und *E. Wicke*, Z. Naturforschung **2a**, 163 (1947); *A. Eucken*. Forschung u. Fortschritte **21/23**, 79 (1947).