

Fortschritte der Katalyse-Forschung

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Einleitung

Vor etwas über fünf Jahren hat der Verfasser in dieser Zeitschrift¹ über den damaligen Stand der Katalyse-Forschung berichtet. Es wurde damals auseinandergesetzt, daß neben der technisch orientierten Zweckforschung, die auf diesem Gebiet großen Umfang angenommen und große Erfolge gezeitigt hat, auch eine rein wissenschaftlich orientierte Grundlagenforschung existiert. Diese hat sich nicht die unmittelbare Anwendung der Katalyse auf industrielle Prozesse zum Ziel gesetzt, sondern die Gewinnung grundsätzlicher Erkenntnisse, die dann eine Beherrschung katalytischer Erscheinungen und Verfahren von höherer, allgemeinerer Warte aus erlauben würden. Es wurde gezeigt, daß der Weg dazu bei aller Mannigfaltigkeit der katalytischen Wirklichkeit immer grundsätzlich der gewesen ist und sein muß, zunächst den Chemismus der zu untersuchenden Katalyse herauszuschälen und von da aus durch Studium der Kinetik und der Materialeinflüsse zu einem Bild über den innermolekularen oder inneratomaren Mechanismus vorzudringen.

Das Ziel ist hoch, und der Weg ist verschlungen, und deshalb ist nicht zu erwarten, daß in der inzwischen verflossenen Zeitspanne von fünf Jahren etwa das Endziel erreicht worden wäre – soweit wissenschaftliche Forschung überhaupt zu Endzielen gelangt und nicht nur zu einer ewigen Zurückdrängung der Fragestellungen. Aber immerhin kann gesagt werden, daß der damals sichtbar gewordene Weg weiter beschritten worden ist und in verschiedenen Richtungen zu schönen Erfolgen geführt hat, über die hier kurz berichtet werden soll. Vollständigkeit kann dabei nicht erstrebt werden, weil das Gebiet der Katalyse dazu zu vielfältig ist; es sollen nur einige Fortschritte beschrieben werden, die dem Verfasser gerade zu Ohren gekommen sind und ihm Eindruck gemacht haben, um zu zeigen, daß die Wissenschaft auch hier, wie überall, wo sie nicht gestört wird, folgerichtig weiterschreitet. Es wird dabei im wesentlichen die Disposition des eingangs zitierten Artikels eingehalten werden, um einen Vergleich hinsichtlich der erzielten Fortschritte zu erleichtern.

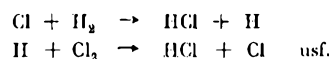
Polymerisation

An dem Gebäude der grundsätzlichen Gesichtspunkte hat sich glücklicherweise nichts geändert. Noch immer sehen wir im Regelfalle die Rolle des Katalysators darin,

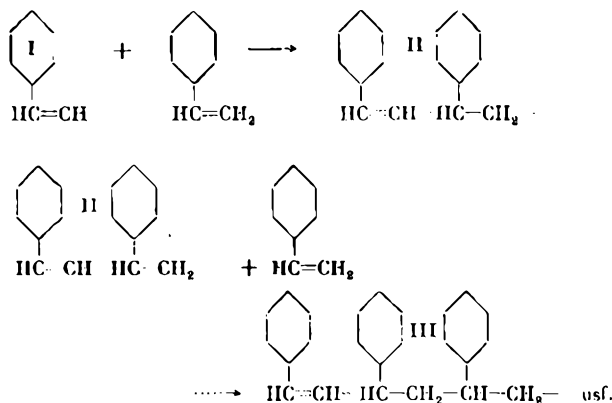
daß er an die Stelle eines Reaktionsweges mit hohem intermediärem Energiebedarf (Aktivierungsenergie) einen solchen mit kleinerer Aktivierungsenergie und daher häufigerer Realisierung setzt. Noch immer sehen wir in homogenen Gaskatalysen den einfachsten, aber auch seltensten Vertreter dieser Erscheinungsgruppe. Wir sind uns bewußt, daß es hauptsächlich Kettenreaktionen (nach Art der damals besprochenen Chlorknallgaskette) sind, die katalytischen Beeinflussungen besonders zugänglich sind. Dies aus zwei Gründen: Einmal, weil eine katalytische Erleichterung eines ketteneinleitenden Schrittes zu großen katalytischen Leistungen führen muß, weil ja eine große Zahl von einzelnen Kettengliedern oder Reaktionsschritten nachfolgt, also eine Art «Drückerwirkung» vorliegt. Zweitens aber können Kettenreaktionen durch Zusätze leicht abgebrochen werden, und auch da ist die Wirkung kleiner Mengen schon erheblich, weil die Kettenlänge unter Umständen sehr stark herabgesetzt werden kann (negative Katalyse). Das Gebiet, auf dem diese Gesichtspunkte sich als besonders fruchtbar erwiesen haben, ist nun gar nicht einmal so sehr das der Gasreaktionen, sondern der Polymerisationen in Lösung.

Die starke Entwicklung in die Tiefe und Breite, die die Herstellung künstlicher Fasern und plastischer Massen oder «Kunststoffe» schlechthin in der letzten Zeit genommen hat, hat die wissenschaftliche Erforschung der Polymerisationsvorgänge geradezu herausgefordert, bei denen aus einfachen monomeren Molekeln lange gerade oder verzweigte Kettenmolekeln werden.

Nach dem Schema der Chlorknallgaskette (l.c.)



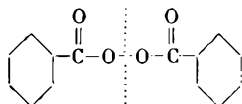
behandeln wir heute auch diese Vorgänge, so etwa die Polymerisation von Styrol zu dem Kunststoff Polystyrol:



¹ G.-M. SCHWAB, Chimia 2, 1 (1948).

Wie also in der Chlorknallgaskette aus einem Chloratom durch Reaktion mit einer stabilen Molekel ein Wasserstoffatom und aus diesem ebenso wieder ein Chloratom entsteht, so entsteht hier aus dem monomeren Radikal I und einer stabilen Molekel das dimere Radikal II, und aus diesem aber nicht mehr derselbe Kettenträger I zurück, sondern durch Reaktion mit einem weiteren Monomeren das trimere Radikal III, aus diesem das Tetramere usw., bis die Kette einmal abbricht. Wir haben also eine Kettenreaktion in doppelter Hinsicht vor uns: einmal folgen sich die Reaktionsschritte wie die Glieder einer Kette, wobei die Reaktionsfähigkeit durch das Auftreten freier Radikale erhalten bleibt, und zweitens entstehen dabei Kettenmolekeln, deren Länge, gemessen in Einheiten des Monomeren, gleich der Anzahl der einzelnen Reaktionsschritte, der «Kettenlänge», ist. Die Kunst, solche Kettenpolymerisationen nach den reaktionskinetischen Gesetzen der Kettenreaktionen zu entwirren, hat große Fortschritte gemacht, und vor allem sind wir über die Bereitschaft bestimmter Radikale, mit bestimmten monomeren Molekeln zu reagieren, gut unterrichtet (Copolymerisation).

Die Katalyse greift hier an zwei Punkten an: Zunächst bei der Kettenauslösung, also dem Vorgang, der das erste Radikal einer Reaktionskette schafft, etwa das Radikal I des Styrolschemas. Es zeigte sich, daß Auslösungskatalysator oder Initiator irgendein Stoff sein kann, der schon bei mäßiger Temperatur irgendein freies Radikal liefert. So sind es besonders Peroxyde, die als Initiator wirken können, weil sie, etwa nach



freie Radikale geben können. Diese Radikale dehydrieren dann eine Molekel des Monomeren (etwa des Styrols), so daß Radikal I entsteht.

Der andere Punkt, wo die Katalyse eingreift, ist die negative Katalyse des Kettenabbruchs, der darin besteht, daß gewisse Stoffe mit dem letzten polymeren Radikal nach Art von III reagieren können und so das Weiterwachsen der Kette unterbinden.

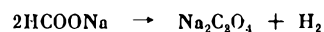
Beide Vorgänge, Kettenauslösung und Kettenabbruch, nehmen übrigens eine besondere Stellung unter den Katalysen ein. Grundsätzlich sollte man sie überhaupt nicht als Katalysen im Sinne der OSTWALDSchen Definition bezeichnen, weil die Beschleuniger oder Verzögerer nämlich «im Endprodukt der chemischen Reaktion erscheinen». Insbesondere die Kettenbrecher, oft aber auch die Kettenauslöser, sitzen als letztes oder erstes Glied an den Enden der hochpolymeren Kette und können dort durch «Endgruppenbestimmung» analytisch erfaßt werden. Wenn man jedoch die erweiterte BREDIGSche Definition der Katalyse heranzieht, wonach nur «keine konstante stöchiometrische Beziehung zwischen der verbrauchten Menge des Katalysators und der umgesetzten

Menge des reagierenden Stoffes» zu bestehen braucht, darf man diese Stoffe füglich als Katalysatoren bezeichnen.

Die Richtigkeit dieser Gesichtspunkte wird z. B. durch eine hübsche kleine Untersuchung von J. W. BREITENBACH² erhärtet. Er konnte zeigen, daß aktive Kohle das an ihr adsorbierte Benzoylperoxyd in kürzester Zeit zerstört und daß im Zusammenhang damit die durch Benzoylperoxyd eingeleitete Styrolpolymerisation in Anwesenheit von Aktivkohle völlig ausbleibt.

Gelöste Katalysatoren

Bisher waren es die Säure-Basen-Katalyse in wäßriger oder alkoholischer Lösung, die Salzeffekte und der noch wenig aufgeklärte Einfluß des Lösungsmittels, die in der Lösungskatalyse das Hauptinteresse beansprucht haben. Neuerdings wendet sich das Interesse gewissen ungewöhnlichen Lösungen zu. So haben G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS³ die Katalyse der KJELDAHL-Reaktion in konzentrierter Schwefelsäure durch Metallionen genauer untersucht und das Auftreten intermediärer Komplexverbindungen kinetisch wahrscheinlich gemacht. Ferner hat der Verfasser mit Mitarbeitern in noch unveröffentlichten Arbeiten die Reaktion



die der technischen Oxalsäuredarstellung zugrunde liegt, untersucht. Es handelt sich hier um eine Reaktion in homogener Formiatschmelze, bei der das Oxalat ausfällt. Die Reaktion ist autokatalytisch und höchstwahrscheinlich eine Kettenreaktion. Es konnte nun wahrscheinlich gemacht werden, daß die katalytische Rolle geringer Prozentsätze homogen gelösten Ätznatrons die einer Kettenauslösung ist, also der des Benzoylperoxyds bei der Polymerisation weitgehend analog ist. Endlich haben H. TOPSÖE und A. NIELSEN⁴ interessante hierhergehörige Feststellungen bei der Untersuchung von alkali-verstärkten V_2O_5 -Kontakten der SO_3 -Synthese gemacht: Es war schon früher vermutet worden, daß der eigentliche Sitz der katalytischen Wirkung des V_2O_5 eine die festen Kieselgurträgerkörner überziehende geschmolzene Phase aus Kaliumpolysulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot x\text{SO}_3$) mit darin gelöstem KVO_3 sei. Die Verfasser konnten nun tatsächlich eine an technische Ausbeuten heranreichende Synthese erzielen, indem sie das Gasgemisch über eine 14% V_2O_5 enthaltende Bisulfatschmelze bei 480–490° im Gegenstrom streichen ließen. Der Farbwechsel des Katalysators war dabei der gleiche wie bei der üblichen Anordnung mit festem Trägerkontakt. Auch der chemische Zwischenreaktionsmechanismus ist also in dieser homogenen Reaktion derselbe wie dort.

² J. W. BREITENBACH, Österr. Chem.-Ztg. 1950, 51.

³ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Amer. Chem. Soc. 73, 803 (1951).

⁴ H. TOPSÖE und A. NIELSEN, Trans. Dan. Acad. Techn. Sci. 1948, 1.

Mikroheterogene Katalyse — Enzyme

In dem eingangs erwähnten Bericht¹ wurde auseinandergesetzt, wie das systematische Studium der Reaktionsgeschwindigkeit an mikroheterogenen Katalysen Aufschluß über den Aufbau der Fermente aus Träger und Wirkgruppe gegeben hat. Es handelte sich dabei immer um Fälle, wo die chemische Reaktion in der Katalysatoroberfläche selbst das Tempo des gesamten Umsatzes bestimmt. Bei heterogenen und damit auch bei mikroheterogenen Katalysen tritt jedoch, wie wir noch sehen werden, ein zusätzliches Problem auf: Der chemische Vorgang ist auf die Katalysatoroberfläche beschränkt, und wenn er dort sehr rasch verläuft – eben infolge guter Katalyse –, so kann es sein, daß die Nachlieferung der Reaktionsstoffe nicht mehr mitkommt und daß dann die Diffusion zum Katalysator hin die Geschwindigkeit begrenzt und bestimmt. Dies mag sehr oft bei enzymatischen Wirkungen intakter Zellen der Fall sein, wo die Permeabilität der Zellwände das ganze Geschehen beeinflußt. Ein Fall, wo diese Geschwindigkeitsbestimmung durch Diffusion in Reinkultur vorliegt und wo die quantitative Behandlung der Diffusion auch die Struktur eines mikroheterogenen Katalysators richtig erkennen lehrt, ist die von G.-M. SCHWAB und E. SCHWAR-AGALLIDIS² aufgeklärte Selenkatalyse der KJELDAHL-Reaktion. Selen in konzentrierter Schwefelsäure liegt in Gegenwart organischer Substanz als elementares Selen vor, das jedoch oberflächlich von Schwefelsäure rasch zu seleniger Säure oxydiert wird. Die Oxydation der organischen Substanz geht nun so vor sich, daß diese aus dem Inneren der schwefelsauren Lösung langsam zentripetal an die Oberfläche der Selentröpfchen diffundiert, wo sie dann unmeßbar rasch durch die dort und nur dort vorhandene selenige Säure oxydiert wird unter Bildung von Selen, das an der Oberfläche des Tropfens sofort wieder selenige Säure wird. Die quantitative Behandlung dieses Mechanismus mit Hilfe bekannter Diffusionskoeffizienten erlaubte, aus der katalytischen Geschwindigkeit die Größe der stationären Selentröpfchen vorherzusagen, die dann mikroskopisch bestätigt wurde.

In die Frage nach der Natur der Wirkgruppen von Fermenten sind E. BAMANN und seine Mitarbeiter³ näher eingedrungen, und zwar in Hinblick auf die Phosphorsäure-Ester verseifenden Phosphatasen. Sie entdeckten, daß deren Wirkung nachgeahmt werden kann durch Erdhydroxyde, z.B. $\text{La}(\text{OH})_3$. Diese bilden mit den Phosphorsäure-Estern basische Estersalze, in denen die Annäherung der die alkalische Verseifung bewirkenden OH^- -Ionen durch einen induktiven Effekt erleichtert ist, weil der Elektronendruck auf die Esterbindung durch das positive Erdion vermindert ist. Man darf vermuten, daß dann auch die natürlichen Phosphatasen solche komplexbildenden Basen sein werden.

Bezieht sich dies auf hydrolysierende Fermente, so beginnt sich auch der Schleier von der Wirkung der oxydierenden bzw. dehydrierenden Fermente zu lüften, die ja den größten Teil der Energiebilanz des Organismus tragen. Wir wissen, daß sie alle organisch-komplex gebundene Übergangsmetalle, Eisen, Kupfer, Vanadium, enthalten, und ihre Wirkung wurde schon immer mit dem möglichen Wertigkeitswechsel dieser Atome in Zusammenhang gebracht. Hier sei aber die Aufmerksamkeit auf Überlegungen von KOSUKE OHKI⁷ gelenkt, der diese Biokatalysatoren in dem Chemismus und der Energetik ihrer Wirkung mit den heterogenen Metallkatalysatoren in Parallele stellt. Was der Chemiker Wertigkeitswechsel nennt, bedeutet eine Änderung in der Zahl der d-Elektronen in der zweitäußersten Schale der Übergangselemente, und wir werden noch sehen, daß diese «d-Lücken» auch für die katalytische Wirkung dieser Elemente im metallischen Zustand von Bedeutung sind. Durch eine Wechselwirkung der d-Lücken mit den π -Elektronen der konjugierten Systeme der organischen Substrate im angeregten, biradikalischen Triplettzustand scheint eine ganze Anzahl von biochemischen Einzeltatsachen einheitlich erklärbar zu sein.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch der originelle Versuch von J. ALEXANDER⁸ erwähnt, die hohe Empfindlichkeit und Spezifität des Geruchssinnes auf katalytisch-enzymatischem Wege zu erklären. Ähnlich wie Gene oder Viren im Sinne unseres früheren Berichts in dem katalytischen System der Zellen bleibende Umstimmungen durch Modifikation der Katalysatoren hervorbringen, so können Duftstoffe durch vorübergehende Umlenkung der Katalysen in den Empfangsorganen schon in kleinen Mengen so hohe Stoffumsätze hervorbringen, daß Nerven gereizt werden.

Heterogene Katalyse

A. Transportvorgänge

Wir gehen nun zur heterogenen Katalyse über, wo eine Reaktion in der mobilen (flüssigen oder gewöhnlich gasförmigen) Phase an der Oberfläche des festen Katalysators beschleunigt wird. Hier tritt in der Praxis eine Frage auf, die wir in unserem früheren Bericht ganz beiseite gelassen haben, weil sie nicht eigentlich in das Gebiet der Grundlagenforschung gehört: Wie schnell gelangen eigentlich in einem körnigen Schüttgut (Katalysatorbett) die reagierenden Stoffe an die Reaktionsstellen, die aktiven Bezirke der Katalysatorkörner, wie schnell wird die entstehende Wärme abgeleitet, bzw. die erforderliche Wärme zugeführt? Im Laboratoriumsversuch der Grundlagenforschung ist es so gut wie immer möglich, die Anordnung so einzurichten, daß alle diese Vorgänge mit hinreichend hoher Geschwindigkeit ablaufen, so daß die Geschwindigkeit des eigentlich che-

¹ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAR-AGALLIDIS, *Naturwiss.* 36, 254 (1949).

² E. BAMANN und E. ULLMANN, *Chem.-Ztg.* 76, 3 (1952).

⁷ KOSUKE OHKI, *Biochimica et Biochimica Acta*, im Druck.

⁸ J. ALEXANDER, *Proc. Sci. Sect. The Toilet Goods Assoc.* 16. Dec. 1951; *Chem. Eng. News* 27, 2227 (1949); *Science* 114, 674 (1951).

mischen Oberflächenvorganges zur Messung gelangt. In der industriellen Praxis mit ihren hohen Durchsätzen ist dies anders, und deshalb ist diesen rein physikalischen Faktoren recht viel Arbeit gewidmet worden. Solche Versuche und Rechnungen gehören eigentlich in das Gebiet der Verfahrenstechnik, sind aber zum großen Teil so voraussetzungslos und allgemein durchgeführt worden, daß wir hier doch wenigstens einiges davon anführen wollen.

Über Wärmeleitung, Stofftransport und Druckabfall in durchströmten Schüttgütern liegt eine ausführliche experimentelle und literaturkritische Arbeit von W. Brötz⁹ vor. Die Temperaturverteilung in einem in einen geheizten, mit Schüttgut gefüllten Ofen eintretenden kalten Gasstrom ist parabolisch mit einem Minimum in der Achse und einem Temperatursprung an der Wand; dem Stofftransport in der Strömungsrichtung überlagert sich ein solcher quer dazu wegen der Umströmung der Füllkörper. Diese Vorgänge lassen sich formelmäßig erfassen. Ein zusätzliches Problem ergibt sich aber, wenn die Füllkörper poröse Körner sind, wie die meisten Katalysatoren, wo dann die Reaktion im wesentlichen im Korninnern vor sich geht. Dann wird unter Umständen überhaupt nicht die gesamte innere Oberfläche des Kontaktkörpers ausgenutzt werden können, weil das Reaktionsgut schon verbraucht ist, ehe es bis in die Tiefe vordringt. In einer sehr klaren experimentellen Untersuchung dieser Verhältnisse haben E. Wicke und W. Brötz¹⁰ festgestellt, daß der Ausnutzungsgrad der inneren Oberfläche, solange er unter 37,5% bleibt, der Wurzel aus dem Druck des Reaktionsgases proportional ist. Von Wichtigkeit ist, daß sich in diesem Gebiet aus dem effektiven Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit eine Aktivierungsenergie errechnet, die nur gleich der Hälfte der wahren des chemischen Vorgangs ist. Dies war zwar früher schon bekannt, ist aber hier erstmals experimentell am Methanolzerfall an Zinkoxyd direkt erfaßt worden.

Hierdurch ist schon die Wichtigkeit einer Kenntnis der Porenstruktur des Katalysatorgutes dargetan. W. Brötz und H. Spengler¹¹ haben sich dann speziell für die Kobaltkatalysatoren der Fischer-Tropsch-Katalyse (Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂) der Aufgabe unterzogen, nach den verfügbaren Methoden die Porenstruktur zu ermitteln. Pyknometrische Messungen ergeben die Gesamtporosität, die Kapillarkondensation von Benzoldampf den Anteil der kleinen Poren ($< 10^{-5}$ cm), der hier 15% beträgt, die Gasdurchlässigkeit gibt die mittlere Größe der großen Poren (Mittelwert $7 \cdot 10^{-5}$ cm), die physikalische Adsorption ergibt die gesamte innere Oberfläche. Die Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit vom Druck ergibt noch das zusätzliche Resultat, daß speziell Kohlenoxyd und Wasserstoff, die Reaktionsgase der Fischer-Tropsch-Synthese, in diesem Katalysator

außer der freien Porendiffusion noch eine gleitende Oberflächendiffusion ausführen, was mit ihrer Chemosorption in Zusammenhang steht (siehe weiter unten).

Um die soeben besprochenen Schwierigkeiten der Wärmeübertragung und des Stofftransports herabzusetzen, kommen in jüngster Zeit in verschiedenen Industriezweigen Verfahren in Aufnahme, in denen der Katalysator durch den Gas(oder Flüssigkeits-)strom aufgewirbelt wird und so in innigere Berührung mit ihm kommt – «*fluidized bed method*» oder «Wirbelschichtverfahren». Sowohl der seitliche Wärmetransport wie der intergranulare Stofftransport ist in solchen Wirbelschichten stark erhöht. Quantitative Untersuchungen dieser Verhältnisse verdankt man W. Brötz¹².

B. Adsorption

Vorbedingung für einen katalytischen Einfluß eines Festkörpers ist die Adsorption der Reaktionsgase an seiner Oberfläche, die Chemosorption. Diese ist ein Aktivierungsenergie erfordernder Vorgang und geht daher in merklichem Umfang innerhalb erreichbarer Zeiten erst bei erhöhter Temperatur vor sich. So zeigen W. Brötz und H. Spengler¹¹, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff an Kobaltkontakten erst in dem Temperaturgebiet chemisorbiert werden, wo auch die Fischer-Tropsch-Synthese einsetzt. Daß indes das letzte Wort über diese sogenannte «aktivierte Adsorption» noch nicht gesprochen ist, geht aus Befunden von G. C. A. Schuit und N. H. de Boer¹³ hervor, wonach, wenigstens an Nickelträgerkontakten, die langsame Adsorption erst auftritt, wenn Grund zu der Annahme eines Sauerstoffgehalts der Oberfläche besteht, und künstlich durch vorherige Sauerstoffadsorption hervorgebracht werden kann. Dann wäre unsere Vermutung¹ bestätigt, daß normalerweise das Chemosorptionsgleichgewicht sich rasch einstellt, und Befunde von der Art des Brötz-Spenglersehen würden nur bedeuten, daß sowohl die rasche Chemosorption am reinen Metall wie die langsame Verdrängung eines Giftes unter Chemosorption an dieselbe Temperaturspanne gebunden sind.

In Zusammenhang hiermit steht übrigens die Frage nach der Gleichförmigkeit der katalytisch wirksamen Oberfläche bzw. der Gleichheit der aktiven Zentren unter sich. Es ist in zahlreichen Fällen seit langem versucht worden, durch Abtasten der Oberfläche mit steigenden Belegungsdichten adsorbierter Gase aus Konstanz oder Variabilität der Adsorptionswärme oder des Adsorptionskoeffizienten diese Frage zu entscheiden. Ohne die vielverzweigte Literatur anzuführen, sei betont, daß es in keinem Fall geglückt ist, zu entscheiden, ob eine solche Variabilität durch eine Verschiedenheit der aktiven Zentren oder durch eine Wechselwirkung der adsorbier-ten Molekeln hervorgebracht wird.

⁹ W. Brötz, Chem.-Ing.-Techn. 23, 408 (1951).

¹⁰ E. Wicke und W. Brötz, Chem.-Ing.-Techn. 21, 219 (1949).

¹¹ W. Brötz und H. Spengler, Brennstoff-Chem. 31, 97 (1950).

¹² W. Brötz, Chem.-Ing.-Techn. 24, 60 (1952).

¹³ G. C. A. Schuit und N. H. de Boer, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 70, 1067 (1951); Nature 163, 1040 (1951).

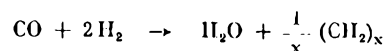
C. Kinetik

Nur Vergiftungsversuche scheinen geeignet zu sein, hierüber eine Aufklärung zu geben. Wie G.-M. SCHWAB¹⁴ zeigen konnte, sind beide Fälle möglich, und zwar scheinen monokristalline Metallpulver einheitliche Aktivzentren, polykristalline aber Zentren verschiedener Wirksamkeit zu enthalten. In diesem Zusammenhang sind auch Versuche über die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und Wirksamkeit von der Herstellungstemperatur von Interesse. Theoretisch wären zwei Dinge vor auszusehen: entweder wird eine topochemisch angeordnete Fehlordnung des Katalysators durch Erhitzen zerstört, wobei die Aktivierungsenergie steigen und die Wirksamkeit sinken müßte, oder es bildet sich beim Erhitzen eine thermische Fehlordnung, wobei dann mit der Vorerhitzungstemperatur die Aktivierungsenergie sinken und die Wirksamkeit steigen würde. Unabhängig voneinander finden nun G. RIENÄCKER, H. BREMER und S. UNGER¹⁵ bei der Ameisensäurespaltung an Silber und E. CREMER und E. KULLICH¹⁶ bei derselben Reaktion an Magnesiumoxyd, daß tatsächlich bis zu einer optimalen Temperatur das letztere der Fall ist. Das wäre eine gute Bestätigung der in unserem Bericht¹ erwähnten Auffassung von CONSTABLE und SCHWAB, daß die Zahl der Aktivzentren von ihrer Energie und Entstehungstemperatur nach einem Verteilungsgesetz abhängt. Daß natürlich neben der thermischen Fehlordnung die topochemische überragende Bedeutung annehmen kann, zeigen Versuche von G. F. HÜTTIG, L. ŽOGAR und E. R. HONAK¹⁷, wonach die Sinterkörper aus dem topochemisch entstandenen Carbonylisen kleinere Aktivierungsenergien für den Ammoniakzerfall aufweisen als solche aus Hametageisen.

Bestehen bleibt aber die Tatsache, daß an einem gegebenen unvergifteten Katalysator in einem gegebenen Temperaturgebiet aus der Mannigfaltigkeit der aktiven Zentren immer nur ein relativ enger Ausschnitt sowohl zahlreich wie auch wirksam genug ist, um merklich zum Gesamtumsatz beizutragen. Deshalb kann man die isotherme Kinetik einer Reaktion praktisch immer mit konzentrationsunabhängigen Adsorptions- und Geschwindigkeitskonstanten darstellen. Es ist nun von Interesse, daß dies in der Berichtsperiode auch für eine technisch so wichtige Reaktion wie die FISCHER-TROPSCH-Synthese gelungen ist. Durch rechnerische Berücksichtigung der Konzentrations- und Geschwindigkeitsverschiebungen längs des Kontaktofens gelangt W. BRÖTZ¹⁸ für Kobaltkontakte zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{-d(\text{CO})}{dt} = k (\text{H}_2)^2 / (\text{CO}) \quad (1)$$

für die Reaktion

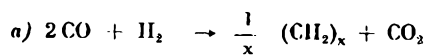


der Kohlenwasserstoffbildung. Sie bedeutet, daß die aktive Oberfläche fast mit Kohlenoxyd gesättigt ist und daß an den davon freien Bezirken schwach adsorbierter Wasserstoff mit Kohlenoxyd reagiert. Damit entfällt die in der älteren Literatur bevorzugt gewesene Carbidhypothese. Es bestätigen sich jedoch die oben erwähnten Beobachtungen¹¹ über die Chemosorption dieser Gase. Bei höheren Synthesedrucken geht Gleichung (1) über in:

$$\frac{-d(\text{CO})}{dt} = k' \frac{(\text{H}_2)}{(\text{CO})} \frac{(\text{H}_2)}{1 + b (\text{H}_2)}, \quad (2)$$

was bedeuten würde, daß auch die Chemosorption von Wasserstoff nunmehr neben der von Kohlenoxyd in die Waagschale fällt.

An den heute vorwiegend verwandten Eisenkontakten finden nach W. BRÖTZ und W. ROTTIG¹⁹ drei Reaktionen nebeneinander statt:



Unter Berücksichtigung der Temperaturverteilung in der Kontaktschicht gemäß⁹ kann die Geschwindigkeitsgleichung für alle drei Reaktionen gefunden werden. Sie lauten (siehe²⁰):

$$\text{für } a) \quad \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k \cdot \frac{(\text{H}_2)}{(\text{CO})} \cdot \frac{1}{1 + b \left[\frac{(\text{CO}_2) + (\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}) + (\text{H}_2)} \right]}, \quad (3)$$

$$\text{für } b) \quad \frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} = k' \cdot \frac{(\text{H}_2)^2}{(\text{CO})} \cdot \frac{1}{1 + b \left[\frac{(\text{CO}_2) + (\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}) + (\text{H}_2)} \right]}, \quad (4)$$

$$\text{für } c) \quad \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k'' (\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Die Bedeutung ist wiederum, daß Kohlenoxyd stark und Wasserstoff schwach adsorbiert ist und die Reaktion an den kohlenoxydfreien Bezirken erfolgt, ebenso wie am Kobalt. Der zweite Faktor in (3) und (4), der bei dem edleren Kobalt nicht auftritt, bezieht sich darauf, daß der Katalysator bei Überschuß der oxydierenden Gase in oxydierter, bei Überschuß der reduzierenden Gase in reduzierter und aktiver Form vorliegt. Den nach der Phasenregel diskontinuierlichen Übergang, den topochemische Verhältnisse verwischen, beschreiben die angegebenen hohen empirischen Exponenten. Es ist auf dieser Grundlage möglich geworden, die technischen Ofenausbeuten theoretisch vor auszuberechnen.

Schwieriger liegen die Verhältnisse immer noch bei der älteren Ammoniaksynthese. Hier hatten TEMKIN und PYZHEV schon 1940 eine Gleichung aufgestellt von der Form:

¹⁹ W. BRÖTZ und W. ROTTIG, Z. Elektrochem. 56, 896 (1952).

²⁰ H. TRAMM, Chem.-Ing.-Techn. 1952, 237.

¹⁴ G.-M. SCHWAB, Verh. Intern. Konf. Reakt. Solide, Göteborg 1952.

¹⁵ G. RIENÄCKER, H. BREMER und S. UNGER, Naturwiss. 39, 259 (1952).

¹⁶ E. CREMER und E. KULLICH, Radex-Rdsch. 1950, 176.

¹⁷ G. F. HÜTTIG, L. ŽOGAR und E. HONAK, Mh. Chem. 82, 183 (1951).

¹⁸ W. BRÖTZ, Z. Elektrochem. 53, 301 (1949).

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k_1 \frac{(\text{N}_2)(\text{H}_2)^{1.5}}{(\text{NH}_3)} - k_2 \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{H}_2)^{1.5}} \quad (6)$$

Theoretisch gedeutet wurde sie durch Annahme einer Oberfläche mit abgestufter Zentrenwirksamkeit und geschwindigkeitsbestimmender Chemosorption des Stickstoffs. Jedoch hat R. BRILL²¹ kürzlich Versuche veröffentlicht, wonach die Exponenten zu ändern wären und eher eine verschiedenartige Abstufung von Reaktionsgeschwindigkeit und Adsorptionsfestigkeit zwischen den Zentren angenommen werden müßte. Weitere Untersuchungen wären hier wohl erwünscht; eine ausführliche Diskussion gibt A. NIELSEN²².

Welche Bedeutung der oben besprochenen Kenntnis der Porenstruktur reaktionskinetisch zukommt, geht aus einer Untersuchung von G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS²³ hervor. Nicht nur die absolute Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Ausnutzungsfaktor der inneren Oberfläche ist abhängig von Porosität und Porenstruktur, sondern auch die Selektivität hinsichtlich zweier Parallelreaktionen. Dies kann aus den Ausnutzungsfaktoren heraus verstanden werden, wenn die beiden Parallelreaktionen von verschiedener Ordnung sind, und wird auch bei der FISCHER-TROPSCH-Synthese so erklärt. Es zeigte sich aber bei Reaktionen von ganz verschiedener Kinetik, Zerfall von Alkohol und von Ameisensäure, daß bei beiden Substraten das Verhältnis von Dehydrierung zu Dehydratisierung nicht nur beide Male ähnlich ist, sondern auch strukturabhängig ist, indem unabhängig von der chemischen Natur des Katalysators immer glatte Oberflächen vorwiegend dehydrieren, poröse vorwiegend dehydratisieren. Es wird vermutet, daß, ähnlich wie die homogene Hydrolyse, auch die heterogene Dehydratisierung eine prototrope Zweizentrenreaktion ist, in der die gegenüberliegenden Porenwände Donator und Akzeptor sind.

D. Mischkatalysatoren

a) *Heterogene Oxydmischungen.* Es wurde schon in¹ darauf hingewiesen, daß in mehrphasigen Mischungen von Oxyden der Fall eintreten kann, daß an der Phasengrenze aktive Zentren geringerer Aktivierungsenergie und daher größerer Wirksamkeit auftreten als in den beiden reinen Phasen. Diese Erscheinung, die vielen technischen Kontakten zugrunde liegt, wurde als «synergetische Verstärkung» bezeichnet (WILLSTÄTTER, SCHWAB). In der neueren Literatur liegen nun interessante neue Fälle dieser Art vor. Einer ist der AUER-Glühstrumpf, bestehend aus 99% ThO₂ und 1% CeO₂. (Es bleibe dahingestellt, ob es sich hier nicht in Wahrheit um Mischkristalle handelt; das Überraschende der Erscheinung bleibt davon unberührt.) Diese Mischung zeichnet sich nicht nur durch ein hohes thermisches Emis-

sionsvermögen im sichtbaren Gebiet aus, sondern nach G. RIENÄCKER und M. BIRCKENSTÄDT²⁴ auch durch eine besonders geringe Aktivierungsenergie bei der Verbrennung von Kohlenoxyd oder Wasserstoff. Auch der Hopkalit, eine Kohlenoxyd schon bei Zimmertemperatur verbrennende Mischung von CuO und MnO₂, ist ein solcher synergetischer Mischkatalysator. Hier scheint es nach Ergebnissen von V. D. ALFRED und G. R. HILL²⁵, als ob die Phasengrenzen so zahlreich sind, daß eine nahezu atomare Verteilung der Komponenten in einem amorphen «anormalen Mischkristall» vorliegt; der Chemismus ist ein durch diese Verteilung erleichterter O-Austausch zwischen CO, MnO₂ und O₂.

Recht interessant sind die Ergebnisse, die in letzter Zeit an Krackkatalysatoren für den Abbau von schweren Kohlenwasserstoffen zu leichteren gewonnen worden sind. Es handelt sich dabei um natürliche, säurebehandelte Tone oder um künstliche entwässerte Mischungen von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd. Die beiden Komponenten SiO₂ und Al₂O₃ sind unwirksam. Die Überlegungen und systematischen Versuche von C. L. THOMAS und Mitarbeitern²⁶ erklären dies folgendermaßen: Al ist im Al₂O₃ oktaedrisch koordiniert, hat also sechs Sauerstoffnachbarn, Si im SiO₂ dagegen tetraedrisch mit vier Sauerstoffnachbarn. Wenn nun in einem Mischoxyd (am besten atomarer Verteilung, wie es durch Hydrolyse von flüssigen Estergemischen oder durch Säurebehandlung von Tonen erhalten wird) Al³⁺ zwangsweise Si⁴⁺ ersetzt und in Viererkoordination auftritt, muß die fehlende positive Ladung durch ein Proton aufgebracht werden; der Katalysator wird sauer. Tatsächlich gehen Azidität und Aktivität parallel. Diese Säure (im BRÖNSTEDSchen oder auch im LOWRYschen Sinne) bildet dann aus den Kohlenwasserstoffen bei der Chemosorption Carboniumionen, die in übersichtlicher Weise durch Übergang der positiven Ladung auf andere Atome unter Bindungsspaltung zur Krackung der Kohlenwasserstoffe führen. Hier ist also die Synergie einmal auf verständliche chemische Gründe zurückgeführt.

b) *Mischungen von Oxyden mit Metallen.* Das sind die gewöhnlichen Metallkatalysatoren auf Trägergerüsten, z. B. Nickel auf Kieselsäure, wie sie für die Fetthydrierung verwandt werden. Die Rolle des Trägers ist hier eine strukturelle Verstärkung, also Ausbreitung und Sinterbehinderung des Nickels. Es entsteht die Frage, in welcher Form eigentlich das Nickel bei der Reduktion der ursprünglichen hydroxydischen Verbindung entsteht. J. J. B. VAN EIJK VAN VOORTHUIJZEN und P. FRANZEN²⁷ stellen nun fest, daß bei der «Mitfällung» basische Nickel-

²⁴ G. RIENÄCKER und M. BIRCKENSTÄDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 81 (1952); siehe auch G. RIENÄCKER, *Chem. Techn.* **2**, 1 (1950).

²⁵ V. D. ALFRED und G. R. HILL, *Techn. Rep. X*, Off. of Nav. Res., 1. Apr. 1952.

²⁶ C. L. THOMAS, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2564 (1949); B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGEL und G. M. GOOD, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2573 (1949); C. L. THOMAS, J. HICKLEY und C. STECKER, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 866 (1950).

²⁷ J. J. B. VAN EIJK VAN VOORTHUIJZEN und P. FRANZEN, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* **70**, 793 (1951).

²¹ R. BRILL, *J. Chem. Physics* **19**, 1047 (1951).

²² A. NIELSEN, *An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia*, Kopenhagen 1950.

²³ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1806 (1949).

silikate von der Struktur des Antigorits bzw. Montmorillonits entstehen, d. h. Schichtstrukturen, in denen Nickelionenschichten von Hydroxylschichten und Hydroxysilikatschichten bzw. beiderseits von Hydroxysilikatschichten umgeben sind. Bei der Reduktion entsteht amorphes und kubisches Nickel, im Falle des Montmorillonitgitters mit zwei Hydroxysilikatschichten aber bleibt anscheinend ein Teil des Nickels in den alten Gitterplätzen als einatomige Neutralschicht zwischen den etwas aufgeweiteten Silikatschichten sitzen. Leider wurde die katalytische Wirksamkeit solcher Präparate noch nicht untersucht.

c) *Heterogene Metallmischungen.* Hier seien die durch Zersetzung ternärer Aluminiumlegierungen gewonnenen Mischungen des raumzentrierten Eisens mit dem flächenzentrierten Nickel (RANEY-Fe-Ni) erwähnt, die G. RIENÄCKER und I. MAASS²⁸ untersucht haben und in denen Eisen, selbst unwirksam, eine hydrierungsverstärkende Wirkung auf das Nickel hat. Röntgenographisch sind die Legierungen amorph.

d) *Homogene Oxydsysteme.* Hier sind die ferritischen Spinelle der Zusammensetzung $Me^{II}Fe_2^{III}O_4$ von Interesse, die von G.-M. SCHWAB und Mitarbeitern²⁹ auf ihre katalytische Wirkung hin untersucht wurden. Die Frage war, ob zwei solche Spinelle, die beide Elektronenüberschußleiter sind, sich also nicht im Halbleitungsmechanismus unterscheiden, hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung verschieden sind, wenn die Struktur verschieden ist (normale und inverse Spinelle). Es zeigte sich, daß das der Fall ist. Nämlich bei einer Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt einen Übergang von Elektronen in den Katalysator hinein verlangt ($2CO + O_2$), wirken die Fe^{III} -Ionen in oktaedrischer Koordination katalytisch, bei einer Elektronen entziehenden Reaktion dagegen (H_2O_2 , siehe weiter unten) die Fe^{II} -Ionen, die infolge der thermischen Fehlordnung vorwiegend auf tetraedrischen Plätzen entstehen. Die Befunde sind von allgemeinerer Bedeutung für die Beziehungen zwischen Elektronenstruktur und Katalyse bei nichtmetallischen Katalysatoren. W. HAUFFE³⁰ hat weitere Beispiele dafür beigebracht, daß nicht, wie bei Metallen, einfach die Elektronenüberschuß- oder -defektbilanz, sondern das Zusammenspiel von quasifreien Elektronen und Defekten von Belang ist.

Eine wichtige praktische Verwendung der katalytischen Wirkung von Spinellen bei der Sauerstoffübertragung ist K. KORDESCI und A. MARKO³¹ gelungen, indem sie aus spinellhaltiger Kohle eine reversible Sauerstoffelektrode beachtlicher Polarisationskapazität aufbauen konnten, die in luftdepolarisierten Trockenelementen oder zur Sauerstoffbestimmung verwendbar ist und auch

für das alte Problem der Brennstoffkette von Bedeutung sein dürfte.

e) *Metall-Legierungen.* Über Legierungskatalyse liegt ein zusammenfassender Bericht von G. RIENÄCKER³² vor, der allerdings nicht alle neueren Fortschritte berücksichtigt. Dies ist nämlich das Gebiet, auf dem die Mischkatalysatorforschung bisher wohl die weitestgehenden Einblicke in das Wesen der Kontaktaktivierung ermöglicht hat. In unserem Bericht¹ ist schon mitgeteilt worden, daß nach Untersuchungen von SCHWAB bei einer Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt Elektronen in den Katalysator einbringt, wie dies die Hydrierung und Dehydrierung ist, die unbesetzten Niveaus im Leitfähigkeitsband des Metalls der eigentliche Katalysator sind. Von ELEY, REYNOLDS und andern³³ sind diese Befunde neuerdings in verschiedener Richtung sehr schön bestätigt und erweitert worden. Erweitert insofern, als nicht nur die unbesetzten Leitungsniveaus, sondern auch die unbesetzten d-Niveaus der Atomrümpfe der Übergangselemente dieselbe Wirkung ausüben. So wird z. B. die Ameisensäure- oder Methanoldehydrierung oder die Parawasserstoffumwandlung an Nickel oder Palladium in dem Maße gehemmt, wie durch Einlegieren von Kupfer die d-Lücken geschlossen werden. Ferner konnte auch der umgekehrte Effekt erstmals nachgewiesen werden, daß für Reaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt Elektronen aus dem Katalysator entnimmt, wie dies bei der Hydroperoxydzersetzung nach älteren Erfahrungen der Fall sein muß, eine verminderte Besetzung des Leitfähigkeitsbandes nicht günstig, sondern hemmend wirkt.

Es ergibt sich so bei weiterer Arbeit wohl die Aussicht, Reaktionen allgemein in Elektronen spendende und erheischende zu klassifizieren und so in Verbindung mit Kenntnissen über die Elektronenstruktur der Festkörper dem Ziel näher zu kommen, Katalysatoren *a priori* zu wählen.

Schluß

Es darf wohl gesagt werden, daß der Fortschritt der Katalyse-Forschung in der Berichtsperiode normal gewesen ist, und schon die wenigen hier zufällig herausgegriffenen Beispiele dürften gezeigt haben, daß das «Rätsel der Katalyse» allmählich zu einer beherrschbaren Erscheinung wird. Das «Rätselhafte» liegt ja nicht in der Katalyse an sich, sondern an dem Zusammentreffen einer Mehrzahl von Faktoren, die den verschiedensten Gebieten angehören – Reaktionskinetik, Metallkunde, Halbleitung, Strukturforschung, Molekelbau usw. – und nicht immer in derselben Weise zusammentreffen. In dieser Vielfalt ähnelt die Katalytik mehr als zufällig der Biochemie und hat wie diese die Aufgabe, durch Kombination von Experiment und Theorie das Dickicht langsam zu entwirren.

²⁸ G. RIENÄCKER und I. MAASS, Wiss. Z. Univ. Rostock 1, 33 (1952).

²⁹ G.-M. SCHWAB et al., Verh. Konf. Solid Surf. Lake Geneva 1952.

³⁰ W. HAUFFE, Z. physik. Chem. 201, 223 (1953).

³¹ K. KORDESCI und A. MARKO, Österr. Chem.-Ztg. 1951, 52; Mikrochemie 36/37, 420 (1950).

³² G. RIENÄCKER, Chem. Techn. 2, 1 (1950).

³³ ELEY, COUPERS, REYNOLDS et al., Disc. Faraday Soc. 8, 172 (1950).