264

Nicht im Handel

Sonderabdruck aus

HANDBUCH DER KATALYSE

Herausgegeben von

G.-M. SCHWAB

Band V

Springer-Verlag in Wien / 1957

Alle Rechte vorbehalten

Die Mischkontakte.

Von

G. NATTA, Mailand, und R. RIGAMONTI, Turin.

Nicht im Handel

Sonderabdruck aus

HANDBUCH DER KATALYSE

Herausgegeben von

G.-M. SCHWAB

Band V

Springer-Verlag in Wien / 1957

Alle Rechte vorbehalten

Die Mischkontakte.

Von

G. NATTA, Mailand, und R. RIGAMONTI, Turin.

Die Mischkontakte.

Von

G. NATTA, Mailand, und R. RIGAMONTI, Turin.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Allgemeines über einfache und Mischkatalysatoren 415
1. Geschichtliches und Allgemeines über Mischkontakte 415
a) Geschichtliches über Träger und Verstärker 415
b) Definition von Mischkatalysatoren 416
c) Verbindungen als verstärkte Kontakte 417
d) Mehrkatalysatorenkontakte 418
e) Allgemeines über Mischkatalysatoren 418
2. Zustand und Herstellung der Mischkontakte 420
a) Zustand eines Katalysators 420
b) Einflüsse der Verstärker und Träger auf den Zustand der Kontakte 421
c) Herstellung verstärkter Kontakte 422
d) Herstellung von Trägerkontakten 424
e) Einfluß der Herstellungstemperatur auf den Zustand von Mischkatalysatoren 425
3. Feinstruktur der Mischkontakte 427
a) Kristallstruktur der Katalysatoren 427
b) Aktive Zentren bei den Mischkatalysatoren 428
c) Katalysatoren mit grobdispersem Verstärker (Außergitterverstärker) 429
d) Katalysatoren mit Verstärkern in fester Lösung (Gitterverstärker) 432
e) Katalysatoren mit adsorbiertem oder oberflächlich niedergeschlagenem Verstärker (Oberflächenverstärker) 434
f) Trägerkontakte 435
g) Oberflächen- und Gitterstörungen 437
4. Adsorption und Aktivierungsenergie bei Mischkatalysatoren 441
a) Adsorption bei Mischkatalysatoren 442
b) Aktivierungsenergie bei Mischkontakten 448
5. Spezifität, Selektivität und Elektivität 453
a) Allgemeines über Spezifität 453
b) Selektivität und Elektivität 454
c) Spezifität bei Mischkatalysatoren — Wechselverstärkung 456
d) Mehrkatalysatorenkontakte 458
e) Verstärkte Kontakte und Trägerkontakte 459
6. Einteilung der Mischkatalysatoren 463

II. Verstärkte Katalysatoren 467
a) Verstärker und Wechselverstärker 467
b) Allgemeine Kennzeichen der Gitter- und Außergitterverstärker 468
c) Eucoaktive Zusammensetzung 471

Seite
d) Herstellungsmethoden für Außergitterverstärker 476
e) Formung der Kontakte 480
f) Oberflächenverstärker 481

A. Homogene Mischkontakte 482
1. Feste Lösungen von Metallen ineinander 482
a) Beziehungen zwischen der Struktur von Legierungen und den Eigenschaften der Grundmetalle 484
b) Beziehungen zwischen katalytischer Wirksamkeit, Aktivierungsenergie, Zusammensetzung und Struktur der Metall-Legierungen 485
1. Legierungen zwischen Metallen erster Art mit Mischungslücke 488
2. Legierungen zwischen Metallen erster Art ohne Mischungslücke 489
3. Hume-Rothery-Legierungen 494
4. Legierungen zwischen Metallen zweiter Art 496
5. Geordnete und ungeordnete Atomanordnung 497
6. Katalytische Wirksamkeit und Elektronenkonzentration . . . 499
c) Edelmetalle der achten Gruppe 501
d) Feste Lösungen zwischen Eisen, Kobalt und Nickel 505
e) Legierungen von Edelmetallen der achten Gruppe mit Eisen, Kobalt oder Nickel 509
f) Legierungen zwischen Metallen der ersten Gruppe (zweiten Untergruppe) 511
g) Legierungen zwischen Metallen der ersten Gruppe und der achten Gruppe 513
h) Andere Legierungen 518
2. Feste Lösungen von Metalloxyden und anderen Verbindungen . . . 520
a) Oxyde zweiwertiger Metalle 520
b) Oxyde dreiwertiger Metalle 524
α) System Fe_2O_3-Al_2O_3 525
β) System Fe_2O_3-Cr_2O_3 527
γ) System Al_2O_3-Cr_2O_3 528
δ) System Al_2O_3-V_2O_3 530
ε) System Cr_2O_3-V_2O_3 531
ζ) System Fe_2O_3-Co_2O_3 531
c) Oxyde vierwertiger Metalle 532
d) Feste Lösungen zwischen sonstigen Verbindungen 533
3. Chemische Verbindungen 534
a) Molybdate 535
b) Chromite 536
c) Aluminiumsilikate 536
d) Ionenaustauscher 542

B. Heterogene Mischkontakte 543
1. Metallkatalysatoren 543
a) Nickelkatalysatoren 546
α) Katalysatoren Ni-Al_2O_3 549
β) Katalysatoren Ni-Cr_2O_3 553
γ) Nickel — Seltene Erden 554
δ) Nickelkontakte aus der Reduktion von Nickelsalzen 555
b) Kobaltkatalysatoren 557
c) Eisenkatalysatoren 560
d) Kupferkatalysatoren 567
α) Cu-Cr_2O_3-Kontakte 569
β) Cu-Al_2O_3-Kontakte 574
γ) Cu-MgO-Kontakte 574
δ) Katalysatoren Cu-V_2O_3, Cu-MoO_2, Cu-Ce_2O_3, Cu-ThO_2, Cu-ZrO_2, Cu-UO_2 575
ε) Katalysatoren Cu-ZnO und Cu-ZnO-Cr_2O_3 577

Seite
2. Katalysatoren aus Oxydgemischen 584
a) Mischungen zweiwertiger Oxyde 584
b) Mischungen dreiwertiger Oxyde 585
c) Mischungen zwischen zweiwertigen und dreiwertigen Oxyden . . 586
α) CuO-Kontakte 590
β) MgO-Kontakte 593
γ) ZnO-Cr_2O_3-Kontakte 593
δ) Kontakte ZnO-Al_2O_3 und ZnO-Fe_2O_3 600
d) Mischkatalysatoren aus zweiwertigen und vierwertigen Oxyden 601
e) Katalysatoren aus dreiwertigen und vierwertigen Oxyden. . . . 606
f) Katalysatoren mit fünfwertigen Oxyden. 611
g) Katalysatoren mit sechswertigen Oxyden 619
3. Andere Mischungen 621
a) Mischungen von Hydroxyden 621
b) Mischungen von Salzen 623
α) Chloride enthaltende Mischkatalysatoren 624
β) Mischkatalysatoren aus Sulfiden 625
4. Katalysatoren mit Oberflächenverstärkern 625
a) Katalysatoren mit adsorbiertem festem Verstärker 626
b) Katalysatoren mit adsorbiertem flüssigem oder gasförmigem Verstärker 631

III. Katalysatoren auf Trägern 637
a) Einfluß des Verhältnisses zwischen Katalysator und Träger . . . 638
b) Einfluß der Art des Trägers und der Herstellungsweise. 639
c) Mechanische Wirkung des Trägers 641
d) Struktur der Katalysatoren auf den Trägern — sinterverhindernde und aktivierende Effekte 642
e) Erscheinungen an der Grenzfläche zwischen Katalysator und Träger 645
f) Einfluß der Dicke der niedergeschlagenen Schicht 648
g) Wirkung des Trägers auf die reagierenden Stoffe 649
h) Verstärkte Katalysatoren auf Trägern 651

A. Kontakte mit katalytisch unwirksamem Träger. 652
1. Kohlekontakte 652
a) Kohlekontakte mit Metallen als Katalysator. 653
b) Kohlekontakte mit Oxyden, Salzen oder Säuren als Katalysatoren 656
2. Silikagel-Kontakte 657
a) Metall-Silikagel-Kontakte 660
b) Kontakte aus Metalloxyden, Säuren oder Salzen auf Silikagel 663
3. Kontakte auf Kieselgur 664
a) Metallkatalysatoren auf Kieselgur 667
b) Verstärkte Nickel- und Kobalt-Kieselgur-Kontakte für die Benzinsynthese 676
α) Nickelkatalysatoren 678
β) Kobaltkatalysatoren 681
γ) Eisenkatalysatoren 682
δ) Verschiedene Katalysatoren 683
c) Oxyd- (oder Säure-) Kontakte auf Kieselgur 692
4. Kontakte auf Aluminiumoxyd 693
a) Metalle auf Aluminiumoxyd 694
b) Oxyde auf Aluminiumoxyd 695
5. Kontakte auf Silikaten 699
a) Bleicherde als Träger 699
b) Ton, Kaolin und Bentonit als Träger. 700
c) Bimsstein als Träger 702
d) Asbest als Träger 704

Seite
6. Andere Träger 707
B. Kontakte mit katalytisch wirksamem Träger 711
C. An Trägern adsorbierte Katalysatoren 714
D. Katalysatoren in kolloidaler Lösung 719
1. Metallische Katalysatoren 723
2. Andere kolloidale Katalysatoren 725
IV. Mehrkatalysatorenkontakte 725
a) Hydrierende (oder dehydrierende) und polymerisierende (oder depolymerisierende) Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese 727
b) Dehydrierende, kondensierende und dehydratisierende Katalysatoren für die Dien-Synthese 728
c) Kohlendioxyd abspaltende und dehydrierende Katalysatoren. . . 735
d) Katalysatoren für die Synthese höherer Alkohole 736

I. Allgemeines über einfache und Mischkatalysatoren.

1. Geschichtliches und Allgemeines über Mischkontakte.

a) Geschichtliches über Träger und Verstärker.

Die Zunahme der Wirksamkeit eines Katalysators infolge der Anwesenheit bestimmter Fremdstoffe ist schon seit über einem Jahrhundert beobachtet worden. So hatte schon 1823 GARDEN[1] Katalysatoren aus zwei Stoffen hergestellt, und im selben Jahr hatte DÖBEREINER[2] beobachtet, daß eine bestimmte Menge Platin größere katalytische Wirksamkeit entfaltete, wenn sie auf Tonkugeln ausgebreitet war. Später beobachtete auch LIEBIG[3], daß der Zusatz verschiedener Stoffe zum Platin seine katalytische Wirksamkeit steigert.

Man hat sich lange Zeit bemüht, für die Durchführung von Gasreaktionen die Oberfläche von Edelmetallen wie Platin dadurch zu vergrößern, daß man sie auf porösen Stoffen ausbreitete, und Jahrzehnte lang war die ganze Technik der Schwefelsäurefabrikation durch katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd auf dieser Grundlage aufgebaut.

Die Dispersionsmittel haben dabei den Namen *Träger* erhalten und die mit ihnen hergestellten Katalysatoren heißen *Trägerkontakte*. Im allgemeinen sind diese Träger in viel größerer Menge anwesend als die katalytisch wirkende Substanz. In der Folge hat man beobachtet, daß auch winzige Mengen fremder Stoffe, die einem Katalysator zugesetzt werden, besonders während seiner Herstellung, seine katalytische Wirksamkeit merklich steigern können, und dies tritt sogar in gewissen Fällen auf beim Zusatz von Stoffen, die allein keinerlei katalytische Wirksamkeit besitzen.

Das erste Beispiel von Katalysatoren dieser Art liefern Kontakte auf Eisengrundlage unter Zusatz von kleineren Mengen anderer Oxyde, wie sie von MITTASCH für die Ammoniaksynthese studiert und seit 1910 von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik[4] patentiert worden sind.

Etwa gleichzeitig beobachtete IPATIEFF[5], daß kleine Zusätze von Eisen in

---

[1] GARDEN: Science **1823**, 377.
[2] J. W. DÖBEREINER: Jber. Fortschr. Chem. **4** (1823), 63.
[3] J. LIEBIG: Ann. Physik **17** (1829), 107.
[4] Badische Anilin- und Soda-Fabrik: D.R.P. 249447 vom 9. Januar 1910.
[5] W. IPATIEFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910), 3387; **45** (1912), 3205; J. russ. physik.-chem. Ges. **44** (1911), 1695.

gewissen Fällen die hydrierende Wirkung des Kupfers, solche von Aluminiumoxyd die des Nickels begünstigen.

Den Stoffen, die als Zusatz die Wirksamkeit eines Katalysators vergrößern, wurde in den ersten Patenten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik der Name „Aktivator", in den englischen Patenten der Name „Promotor" gegeben. Im folgenden werden sie auch häufig als Verstärker und die so hergestellten Kontakte als verstärkte Kontakte bezeichnet.

Pease und Taylor[1] haben dann vorgeschlagen, die Verstärker in zwei Klassen einzuteilen: Wechselverstärker (englisch Copromotor oder Coactivator) und einfache Verstärker, je nachdem, ob der verstärkende Zusatz selbst gegenüber der katalysierten Reaktion aktiv ist oder nicht.

b) Definition von Mischkatalysatoren.

Eine erste Definition der Mischkatalysatoren verdankt man Pease und Taylor[1]: "All those cases in which a mixture of two or more substances is capable of reproducing a greater catalytic effect than can be accounted for on the supposition that each substance in the mixture acts independently and in proportion to the amount present."

Nach dieser Definition müssen die Mischkatalysatoren eine Wirksamkeit besitzen, die *größer* ist als die nach der Mischungsregel berechnete. Dies ist von eminenter praktischer Bedeutung insofern, als der Fall einer Abschwächung der Wirksamkeit durch Mischung zweier Stoffe vom Standpunkt der Anwendung kein Interesse bietet. Dafür kann dieser letztere Fall aber vom theoretischen Standpunkt aus für das Studium des inneren Aufbaus solcher Katalysatoren von Wichtigkeit sein; ein Grenzfall ist in den Giften gegeben, die die Wirksamkeit der Katalysatoren sogar vernichten können.

In allgemeinerer Weise sind die Mischkatalysatoren von Mittasch[2] definiert worden: „Ein Mehrstoffkatalysator ist ein aus zwei oder mehr Bestandteilen derart zusammengesetzter Körper, daß das während der Katalyse bestehende Mengenverhältnis dieser Bestandteile von vornherein bei der Herstellung des Katalysators innerhalb gewisser Grenzen willkürlich bestimmbar ist."

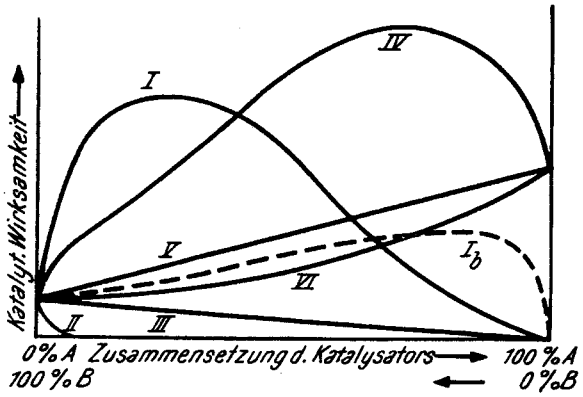


Abb. 1. Einteilung der Mehrstoffkatalyse. (Nach Mittasch.)

Derselbe Autor gibt dann[3] eine schematische Darstellung der Wirksamkeit eines Mehrstoffkatalysators in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung, die die Erscheinung in ihrer Allgemeinheit gut veranschaulicht (Abb. 1).

Die Vereinigung einer katalytisch wirksamen Verbindung mit einer unwirksamen kann angesehen werden als eine einfache *Verdünnung* (Kurve *III*), als eine *Verstärkerwirkung* (Kurve *I*) oder als *Trägerwirkung* (Kurve I_b). Im ersten Falle fällt die Wirksamkeit linear mit dem Gehalt an nicht katalysierender Substanz. Im zweiten Falle steigt sie bei kleinen Mengen des Verstärkers und fällt dann bis auf Null; im dritten

[1] J. Pease, H. S. Taylor: J. physic. Chem. **24** (1920), 241.
[2] A. Mittasch: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 569.
[3] A. Mittasch: Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 13.

Falle zeigt die Wirksamkeit ein Maximum bei hohen Gehalten an Träger. Ein Fall, der von MITTASCH *nicht* in Betracht gezogen wird, der aber doch auftreten kann, und der eine wenn auch nur kleine Aktivierung bedeutet, ist derjenige, in dem die Wirksamkeit, wenn sie auch kein Maximum aufweist, doch auf einer Kurve verläuft, deren Punkte immer höher liegen als die gerade Linie *III*.

In dem Falle, in dem ein Mischkatalysator aus zwei Stoffen a und b gebildet wird, die *beide* katalytisch wirksam sind, hat man folgende drei Kurven: *IV*, die sich auf eine wechselseitige Aktivierung oder *Wechselverstärkung* bezieht, *V* im Falle der Gültigkeit der einfachen *Mischungsregel* und *VI* in dem möglichen Falle, daß die Mischung eine *Abschwächung* der katalytischen Wirkung zeigt.

c) Verbindungen als verstärkte Kontakte.

Es ist auch erörtert worden, ob eine *Verbindung*, z. B. ein Oxyd, als Mischkatalysator betrachtet werden muß oder nicht[1]. Auf Grund der Tatsache, daß, wie MITTASCH[2] bemerkt, „der Begriff des chemisch reinen Körpers, des bestimmten chemischen Individuums, nur ein idealer Grenzfall ist", daß also alle Stoffe immer von, wenn auch äußerst kleinen, Verunreinigungen begleitet sind, muß man im großen und ganzen annehmen, daß Verbindungen als Einstoffkatalysatoren aufzufassen sind. Zum Beispiel sind Aluminiumoxyd bei Dehydratationsreaktionen, oder Zinkoxyd bei der Methanolsynthese oder dergleichen offensichtlich Einstoffkontakte.

EUCKEN[3] und nach ihm WICKE[4] haben es wahrscheinlich gemacht, daß Zinkoxyd deshalb bei der Zersetzung von Äthylalkohol zwei verschiedene katalytische Wirkungen gleichzeitig ausüben kann, weil es in seinen Kristallen Gitterebenen enthält, die nur aus Metallatomen, und andere, die nur aus Sauerstoffatomen bestehen. Die Äthylenbildung soll von den Sauerstoffebenen katalysiert werden, die eine dehydratisierende Wirkung haben, und die Acetaldehydbildung von den dehydrierenden Zinkebenen. Das Aluminiumoxyd, in welchem das kleine Aluminiumatom ganz von Sauerstoffatomen umgeben ist, zeigt nur eine dehydratisierende Wirkung. Kupferoxyd, das oberflächlich zu metallischem Kupfer reduziert wird, zeigt nur eine dehydrierende Wirkung. Wir sind jedoch nicht der Ansicht, daß man behaupten könne, Zinkoxyd sei ein Mischkatalysator, weil er Netzebenen aus Zink und Netzebenen aus Sauerstoff enthält, die eine verschiedene katalytische Wirkung haben.

Man kann aber Fälle von verhältnismäßig unbeständigen Salzverbindungen mit kleiner Bildungswärme angeben, wie die Spinelle, bestimmte basische Salze (Sulfate oder Phosphate von zwei- oder dreiwertigen Metallen) usw., die als Mischkatalysatoren betrachtet werden müssen. Hierher gehören z. B. bestimmte Vanadate (des Calciums, Silbers und Kupfers), die zur Synthese des Schwefeltrioxyds verwendet werden, bestimmte Chromite (von Kupfer oder Zink) für Hydrierungen, oder bestimmte Phosphate (von Cadmium, Mangan oder Zink) für Dehydratationen. In solchen Gemischen wird tatsächlich die katalytische Wirkung vorwiegend von einem Teil der stöchiometrischen Molekel (dem Anion oder Kation) bestimmt, dessen Wirksamkeit häufig durch die Gegenwart des

[1] H. S. TAYLOR: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35** (1929), 545. — G.-M. SCHWAB: Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 203 u. a. Berlin, 1931.

[2] A. MITTASCH: Dieses Handbuch, Bd. I, S. 25.

[3] A. EUCKEN: Naturwiss. **34** (1947), 374; **36** (1949), 48 u. 74. — A. EUCKEN, K. HEUER: Z. physik. Chem. **196** (1950), 40.

[4] E. WICKE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** (1949), 279.

anderen Teiles gesteigert wird: so haben z. B. die oben erwähnten Vanadate eine größere Wirksamkeit als das reine Vanadiumpentoxyd.

Die Einbeziehung dieser Verbindungen unter die Mischkatalysatoren ist kein Gegensatz zu den oben gegebenen Definitionen insofern, als diese Katalysatoren einen Überschuß des einen oder anderen der beiden Oxyde enthalten können, ohne daß deshalb ihre Wirksamkeit sich sehr verändert. Übrigens ist bekannt, daß sich sehr häufig der Verstärker mit dem Katalysator verbindet, und daß oft die neu gebildete Phase eine höhere katalytische Wirksamkeit zeigt, als die mechanische Ausgangsmischung (man vergleiche hierzu die Arbeiten von Hüttig über aktive Oxyde sowie die von Griffith[1] vorgeschlagene Einteilung der Katalysatoren, auf die wir im folgenden zurückkommen).

d) Mehrkatalysatorenkontakte.

Die Darstellung der verschiedenen Arten von Mischkatalysatoren nach Mittasch abstrahiert von der Spezifität der Katalysatoren und bezieht sich einfach auf die Größe ihrer Wirkung. Nur im Falle der Wechselverstärkung wird natürlich vorausgesetzt, daß beide Komponenten auch die gleiche katalytische Spezifität besitzen.

In der Folgezeit wurden gewisse Mischkatalysatoren in die Praxis eingeführt, die aus zwei oder mehreren Katalysatoren von *verschiedenartiger* spezifischer Wirkung zusammengesetzt sind. Sie sind es, die wir in der Folge als *Mehrkatalysatoren* bezeichnen werden. Sie erlauben es, in einer einzigen Phase zwei oder mehr Folgereaktionen durchzuführen.

Das erste Beispiel solcher Kontakte wurde von Ipatieff[2] bei der Umwandlung von Phenol in Cyclohexan und von Kampfer in Isocamphen durch eine Hydrierung geliefert, der eine Dehydratisierung und dann noch eine zweite Hydrierung folgte. Alle diese Vorgänge gehen in einem Mischkatalysator aus Nickel und Tonerde vor sich. Die beste Bestätigung dieser Art von Mischkatalysatoren wurde von Fischer[3] geliefert, der mit hydrierenden (Eisen-) und kondensierenden (Alkali-) Katalysatoren zur Herstellung seines „Synthols" gelangt ist, einer Mischung von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Aldehyden und Alkoholen, die alle durch aufeinanderfolgende Reduktion und Kondensation aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhalten werden.

Auch diese Katalysatoren fallen unter die vorstehend gegebene Definition. Sie können ihrerseits verstärkt oder auf Träger aufgetragen sein, aber die Einteilung nach diesem Gesichtspunkt ist notwendigerweise derjenigen *nachgeordnet*, die sich aus ihrer mehrfachen Spezifität ergibt. Solche Katalysatoren wurden schon von Schuster[4] als eine Klasse für sich betrachtet und für sie der Name „Mehrfachkatalysatoren" vorgeschlagen.

e) Allgemeines über Mischkatalysatoren.

Über alle Fragen nach der Einteilung solcher Mischkatalysatoren hinaus, Fragen, die wir auch später noch diskutieren werden, ragt die Bedeutung der Tatsache, daß so gut wie alle *in der Praxis* benutzten Katalysatoren Mischkontakte sind. Nicht nur finden wir, daß die Mischkatalysatoren in einer ungeheuren Reihe von Patenten und in dem größeren Teil aller Experimentalarbeiten

---

[1] R. H. Griffith: The Mechanism of Contact Catalysis, S. 64. London, 1936.
[2] W. Ipatieff: Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912), 3205.
[3] F. Fischer, N. Tropsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2428.
[4] F. Schuster: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 310.

über heterogene Katalyse beschrieben werden, sondern vor allen Dingen sehen wir die Mischkatalysatoren bei der industriellen Durchführung katalytischer Reaktionen durchwegs in Verwendung. Tatsächlich kann die Wirksamkeit der Verstärker oder Träger als wirklich äußerst beachtlich bezeichnet werden, so sehr, daß es ohne ihre Anwesenheit unmöglich wäre, bestimmte Katalysatoren überhaupt zu verwenden und bestimmte Reaktionen praktisch durchzuführen.

Bei der Hydrierung in flüssiger Phase mit bewegtem Katalysator wäre die wirtschaftliche Möglichkeit bestimmter Verfahren in Frage gestellt, wenn man nicht den Katalysatorverbrauch dadurch vermindern und praktisch bedeutungslos machen könnte, daß man die hohe Aktivität und den hohen Verteilungsgrad ausnutzt, den die Verstärker und Träger liefern. Dies gilt z. B. bei der Hydrierung von Fettsäuren, von Kohlehydraten, von Aldol usw.

Unter den Reaktionen in der Gasphase sind alle die, die bei hohem Druck verlaufen, nur mit sehr aktiven und sehr dauerhaften Katalysatoren durchführbar, und zwar wegen der sehr hohen Kosten der katalytischen Anlagen, die eine erhebliche Widerstandsfähigkeit in Gegenwart von Wasserstoff bei erhöhter Temperatur aufweisen müssen. So wurde die Ammoniaksynthese erst möglich, als man eine Methode gefunden hatte, um den benutzten Katalysator (reduziertes Eisen) durch Zusatz kleiner Mengen Aluminiumoxyd viel aktiver und widerstandsfähiger zu machen.

Bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Trioxyd wäre die Verwendung von Platinkatalysatoren praktisch unmöglich, wenn man nicht Träger anwenden könnte, die die erforderliche Menge an Platin außerordentlich herabsetzen.

Die Anwesenheit von Verstärkern kann in manchen Fällen die Durchführung von sonst sehr schwierigen Reaktionen ermöglichen; z. B. kann Aldol nur dann mit guter Ausbeute zu Butylenglykol reduziert werden, wenn man bei Temperaturen unter 100° arbeitet, weil es sich sonst zu Crotonaldehyd umsetzt, der dann zu Butylalkohol reduziert wird. Nur durch die Benutzung von Verstärkern kann man Nickel oder Kupfer geeignet aktivieren, während sie sonst bei so tiefen Temperaturen nicht genügend hydrierungsaktiv wären.

Auch bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hat es erst die Einführung von aktivierten Trägerkontakten erlaubt, unter den optimalen Bedingungen zu arbeiten, unter denen anstatt Methan schwere Kohlenwasserstoffe entstehen.

In diesem letzteren Falle hat man sogar eine Steigerung der Selektivität des Katalysators in Richtung auf die Bildung bestimmter Teilprodukte erreichen können. Eine solche Steigerung der Selektivität durch Zusatz kleiner Mengen anderer Stoffe ist in zahlreichen Fällen erreicht worden, und wir werden weiter unten noch Gelegenheit haben, sie gründlicher zu betrachten.

Die *Mehrkatalysatorenkontakte* haben auch zu wichtigen industriellen Anwendungen geführt. Hier ist z. B. an die Herstellung von Aceton durch Oxydation von Alkohol mit Wasserdampf zu denken, die an Mischkontakten aus einer oxydierenden und einer kohlendioxydspaltenden Komponente verlaufen. Hierher gehört auch die Synthese höherer Alkohole mit Katalysatoren aus einer Kohlenoxyd oder Fettsäuren hydrierenden Komponente (Zinkoxyd) und einer stark basischen Komponente (Ätzkali), die Kohlenoxyd an Hydroxylverbindungen anlagert.

Von besonderem Interesse ist ferner wegen der Wichtigkeit der erhaltenen Produkte die Fabrikation von an verzweigten und klopffesten Kohlenwasserstoffen reichem Benzin durch Hydrierung oder Polymerisation. Man erhält solche Benzine mit Mischkontakten aus hydrierenden, thermisch spaltenden, kondensierenden und isomerisierenden Komponenten. Ähnlich liegt es bei der

Herstellung von Butadien für den synthetischen Kautschuk aus Alkohol mit dehydrierenden, kondensierenden und dehydratisierenden Katalysatoren.

Alle diese Fälle von industriellen Großverfahren sind geeignet, die große praktische Bedeutung der Mischkontakte zu beweisen.

2. Zustand und Herstellung der Mischkontakte.

a) Zustand eines Katalysators.

Damit ein Katalysator in der Praxis eine erhöhte Wirksamkeit, Widerstandsfähigkeit und Dauerhaftigkeit aufweist, muß sein Aufbau bestimmte Bedingungen erfüllen; im einzelnen muß er besitzen:

1. Eine erhöhte spezielle *Oberfläche* und eine spezielle *Struktur*, die die Ausbildung vieler aktiver Zentren zuläßt.

2. Einen besonderen *Porositätsgrad*. Eine übertriebene Porosität bei hoher Porengröße vermindert die Masse und damit in vielen Fällen auch die Oberfläche je Volumeneinheit des Katalysators. Außerdem geht eine übertriebene Porosität oft auf Kosten der mechanischen Widerstandsfähigkeit und kann in manchen Fällen auch die Sinterung begünstigen.

3. Eine möglichst hohe *Wärmeleitfähigkeit*, um während des Gebrauches örtliche Überhitzungen zu vermeiden.

4. Alterungs- und Sinterungs*beständigkeit*.

Alles das ist notwendig nicht nur für die praktischen Anwendungen, die Katalysatoren von langer Lebensdauer erfordern (in einzelnen Fällen von Monaten oder Jahren), sondern auch für wissenschaftliche Forschungen, z. B. kinetische Messungen, damit der Katalysator während des Gebrauches seine Eigenschaften nicht ändert.

Der Zusatz von Verstärkern oder Trägern soll hauptsächlich den Zweck haben, Eigenschaften zu begünstigen, die den voranstehenden Forderungen, und zwar insbesondere Nr. 1 und 4, entsprechen. Mit diesen Eigenschaften werden wir uns im nächsten Kapitel im einzelnen beschäftigen.

Demgegenüber hängen die Forderungen 2 und 3 hauptsächlich von der Herstellungsweise des Katalysators selbst ab.

Ein guter *Porositätsgrad* wird im allgemeinen erhalten, wenn man von einer Verbindung ausgeht, die durch thermische Zersetzung oder durch Reduktion sich in eine andere von kleinerem Molvolumen umwandelt. So erhält man z. B. Metalle durch Reduktion ihrer jeweiligen Oxyde, durch Zersetzung der Hydroxyde, Carbonate oder einiger organischer Salze usw. Natürlich ist diese Methode nur wirksam, wenn die Reduktion bzw. Zersetzung bei tiefer Temperatur und unter solchen Bedingungen vorgenommen wird, daß das erhaltene Produkt keine Rekristallisationserscheinungen zeigen kann.

Die Ansprüche an die Porosität des Katalysators sind je nach seiner Verwendungsart sehr verschieden, in der Weise, daß feste Katalysatoren, die hauptsächlich für Gasreaktionen dienen, im allgemeinen mechanisch widerstandsfähig und deshalb relativ *kompakter* sein müssen, während bewegte Katalysatoren, wie sie meist für Reaktionen in flüssiger Phase benutzt werden, notwendigerweise pulverförmig oder doch sehr *locker* sein müssen.

Im ersten Falle geht man gewöhnlich von Massen aus, die durch Schmelzen oder hohe Kompressionen (bis zu Tausenden von Atmosphären) gewonnen wurden, so daß sich auch nach der Reduktion oder Zersetzung große Körner, gegebenenfalls sogar von bestimmter Form, bilden. Zu diesem Zweck ist es im allgemeinen wünschenswert, daß die Verminderung des Molvolumens während der letzten

Phase der Herstellung nicht allzu groß sei. Wenn nämlich diese Verminderung kleiner ist als 50%, dann behält das erhaltene Produkt die äußere Form und das Volumen des Ausgangsstoffes und zeigt im allgemeinen eine gute Konsistenz. Im entgegengesetzten Falle entsteht ein lockerer oder geradezu pulveriger Katalysator, der häufig auch eine schlechte Sinterfestigkeit hat. So kann z. B. Eisen, das durch Reduktion von Ferrioxyd oder -hydroxyd erhalten wurde, praktisch nicht als Katalysator für die Synthese von Ammoniak verwendet werden, wohl aber solches, das aus der Reduktion von Magnetit stammt; insbesondere erhält man gute Katalysatoren, wenn der Magnetit vorher geschmolzen wurde und deshalb in kompakter Form vorliegt. Im ersten Fall (Eisen aus Ferrioxyd) beträgt die Volumenverminderung 67%, im zweiten nur 52%. ALMQUIST und CRITTENDEN[1] haben gezeigt, daß die maximale Aktivität für die Ammoniaksynthese bei Katalysatoren liegt, die aus der Reduktion von Oxyden mit dem Verhältnis $Fe^{II} : Fe^{III} = 0{,}5$ stammen.

Ein anderes sinnfälliges Beispiel liefert Zinkoxyd[2]. Wenn es aus Carbonat (mineralischer Smithsonit) durch Zersetzung bei 400° gewonnen wird, stellt es einen höchst wirksamen Katalysator für die Methanolsynthese und für die Konversion des Kohlenmonoxyds dar. Die Smithsonitkristalle bzw. die kompakten Mineralmassen zerfallen unter Entbindung von Kohlendioxyd und Hinterlassung einer Masse aus Zinkoxyd, die genau das Scheinvolumen des Ausgangsminerals hat, jedoch bei einer Porosität von 52%. Ein solches Produkt zeigt auch eine gute mechanische Widerstandsfähigkeit.

Wenn man aber von Zinkhydroxyd, -oxalat oder -formiat ausgeht, so hat der durch Erhitzen erhaltene Katalysator eine schlechtere Konsistenz und keine dauerhafte Wirksamkeit. Tatsächlich ist hier die Volumverminderung bei der Zersetzung zum Oxyd größer als beim neutralen Zinkcarbonat (für die hier angeführten drei Verbindungen 56,4%, 75,9% und 78,2%).

b) Einflüsse der Verstärker und Träger auf den Zustand der Kontakte.

Nach dem obigen ist es von Interesse, vor einer Besprechung der Herstellungsmethoden von Mischkontakten die Einflüsse zu betrachten, die Verstärker oder auch Träger auf die Porosität und Konsistenz eines Katalysators ausüben können, wenn auch eine solche Wirkung nur von sekundärer Bedeutung ist, verglichen mit denen derselben Verstärker und Träger, von denen wir im folgenden sprechen werden. Wie man aus Tabelle 1 entnehmen kann, erklärt sich von diesem Gesichtspunkt aus die Wirkung eines Verstärkers häufig als eine Verminderung der Porosität, dann nämlich, wenn der Verstärker bei der Herstellung des Katalysators nicht mit reduziert oder zersetzt wird und deshalb sein ursprüngliches Molvolumen beibehält oder doch nur geringfügige Kontraktionen erleidet. Er ist dann imstande, die äußere Form des Kontaktes in dem oben gekennzeichneten Sinne zu *stabilisieren*. Die Beispiele in der Tabelle wurden so berechnet, daß der fertige Katalysator 10% Verstärker enthält. Man kann natürlich diese Beispiele nach Belieben vermehren. Zuweilen kann diese Verstärkerwirkung auch nur oberflächlich sein, wie in dem später genauer zu besprechenden Falle, wo Katalysatoren auf Oxydbasis mit Chromsäureanhydrid imprägniert werden, um in der Oberfläche Chromate zu bilden, die dann zu Chromiten reduziert werden.

---

[1] J. A. ALMQUIST, E. D. CRITTENDEN: Ind. Engng. Chem. 18 (1926), 1307.
[2] G. NATTA: Bull. Soc. chim. France (5) (1949), D 161.

Demgegenüber beeinflußt ein Träger die eigentliche Porosität des Katalysators nicht in besonderer Weise; er kann indessen in manchen Fällen die Herstellung von haltbaren Katalysatoren erleichtern, indem der fertige Kontakt einfach die Form des benutzten Trägers beibehält. Ferner werden Träger häufig für suspendierte oder bewegte Katalysatoren bei Flüssigkeitsreaktionen verwendet, weil sie ein kleineres *spezifisches Gewicht* besitzen als die normalerweise verwendeten Katalysatorsubstanzen und so den Kontakt spezifisch leichter und deshalb in einer flüssigen Substratmasse dispergierbarer machen.

Außerdem gestatten die Träger in manchen Fällen eine bessere Erfüllung der Bedingung 3, indem sie die *Wärmeleitfähigkeit* des Kontakts verbessern (metallische Träger). Auf die Sonderwirkungen der Träger werden wir noch weiter in dem Kapitel über Trägerkontakte (s. 637 ff.) eingehen.

Tabelle 1. *Kontraktion des Molvolumens bei der Herstellung einiger Mischkatalysatoren.*

Ausgangsstoff	Herstellungsmethode	Zusammensetzung des Katalysators	Volumenkontraktion in Prozenten
Fe_3O_4	Reduktion	Fe	52,0
85 Fe_3O_4 · 15 $FeAl_2O_4$	„	90 Fe · 5 Al_2O_3	47,4
85 Fe_3O_4 · 15 $FeCr_2O_4$	„	90 Fe · 5 Cr_2O_3	46,7
70 Fe_3O_4 · 30 $MgFe_2O_4$	„	90 Fe · 10 MgO	48,9
NiO		Ni	40,0
90 NiO . 5 Al_2O_3	„	90 Ni · 5 Al_2O_3	35,5
90 NiO · 5 Cr_2O_3	„	90 Ni · 5 Cr_2O_3	33,8
85 NiO · 15 $NiCr_2O_4$	„	90 Ni · 5 Cr_2O_3	34,7
$ZnCO_3$	thermische Zersetzung	ZnO	49,2
80 $ZnCO_3$ · 10 $ZnCrO_4$	thermische Zersetzung und Reduktion	90 ZnO · 5 Cr_2O_3	47,9
$Zn(OH)_2$	thermische Zersetzung	ZnO	56,4
80 $Zn(OH)_2$ · 10 $ZnCrO_4$	thermische Zersetzung und Reduktion	90 ZnO · 5 Cr_2O_3	53,1

c) Herstellung verstärkter Kontakte.

Die Verstärker können eine wirklich erhebliche Wirksamkeit schon in kleinen Mengen nur dann entfalten, wenn sie in der katalytisch wirkenden Masse fein verteilt werden. Deshalb müssen die für die Herstellung guter Mischkatalysatoren verwendbaren Methoden eine große *Dispersität* des Verstärkers gewährleisten. Welches auch immer die Ursache der Verstärkung im Einzelfall sei, ob es eine Vermehrung der Zahl der aktiven Zentren und ihre Stabilisierung ist (strukturelle Verstärkung), oder ob es eine Verbesserung der Wirksamkeit der Zentren ist (synergetische Verstärkung), man versteht leicht, daß die Wirkung eines Verstärkers von seinem Verteilungsgrad abhängen muß.

Im folgenden Kapitel werden wir sehen, in welcher Weise der Verstärker dazu beiträgt, eine erhöhte Oberfläche eines bestimmten Kristallgitters aufrecht zu erhalten und in manchen Fällen sogar das Gitter selbst zu deformieren. Hier wollen wir uns jetzt auf die Methoden beschränken, die am wirksamsten sind, um hohe Verstärker-Dispersion zu erhalten.

Diese Dispersion muß meistens schon vor der letzten Phase der Katalysatorherstellung erreicht sein, d. h. unmittelbar bei dem Stoff, der durch Reduktion oder Zersetzung den Kontakt ergeben soll.

Dies wird durch drei allgemeine Methoden erreicht: Wenn die Stoffe miteinander *feste Lösungen* bilden, wenn sie eine *Verbindung* bilden und endlich durch einfache mehr oder weniger innige mechanische *Vermischung*.

Die beiden ersten Methoden erlauben wirklich, den Verstärker in der Masse fein zu verteilen. Man denke z. B. an die Katalysatoren der schon erwähnten Ammoniaksynthese, die durch Reduktion einer festen Lösung von Ferrioxyd und Aluminiumoxyd erhalten werden, wobei die feste Lösung in der Schmelze entsteht. Das Aluminiumoxyd, das nicht reduziert wird, fällt dann in der Masse des reduzierten Eisens in äußerst feiner Verteilung an. Dasselbe kann man auch für Reduktionsprodukte der Eisenspinelle $FeAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $FeCr_2O_4$ usw. sagen, die bei der Ammoniaksynthese verwendet werden, sowie auch von anderen Hydrierungskatalysatoren, wie sie z. B. erhalten werden durch Reduktion von Nickelchromit oder -silikat, von Kupferchromit, Zinkchromat usw.

Feste Lösungen können statt durch Schmelzen auch durch Mitfällung und gegebenenfalls anschließende thermische Zersetzung[1] erhalten werden; dies ist von besonderer Bedeutung, wenn eines der beiden Oxyde schwer schmelzbar ist oder vor dem Schmelzen sublimiert (z. B. Zinkoxyd).

Diese beiden Methoden — feste Lösung und Verbindungsbildung — geben die besten Resultate, wenn auch in dem fertigen Katalysator Hauptkontaktstoff und Verstärker feste Lösungen bilden, wie etwa bei der Herstellung der Katalysatoren Fe-Ni, ZnO-MgO, Cr_2O_3-Fe_2O_3 usw.

Die Methode der *Verbindung* insbesondere kann zu einem besonders günstigen Ergebnis führen, wenn die Verbindung an der Oberfläche entstehen kann. Zum Beispiel kann die Aktivierung von Zinkoxyd mit Chromoxyd erreicht werden, indem Zinkhydroxyd oder basisches Zinkcarbonat mit Lösungen von Chromsäureanhydrid behandelt und anschließend reduziert wird. Das so gebildete Cr_2O_3 liegt in ganz besonders feiner Verteilung auf der Oberfläche des Zinkoxyds vor, was die beachtliche Verstärkerwirkung erklärt.

In diesen Fällen handelt es sich jedoch um etwas speziellere Methoden, die nicht immer anwendbar sind. Hingegen ist die Methode der *mechanischen Mischung* von allgemeiner Anwendbarkeit. Sie erlaubt zwar nicht eine beträchtliche Feinverteilung des Verstärkers, jedoch läßt sie mit geeigneten Kunstgriffen wie etwa gleichzeitiger Herstellung, z. B. Mitfällung der beiden Grundstoffe (Verstärker und Hauptkontaktstoff), Resultate erzielen, die mit denen der anderen zwei Methoden vergleichbar sind.

Der Prozeß der *Mitfällung* ist der am allgemeinsten angewendete, und über ihn werden wir im folgenden noch eingehender sprechen. Wenn man unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen arbeitet, so liefert er eine sehr innige Mischung der beiden Stoffe und erlaubt auch, sie in allen gewünschten Verhältnissen zu mischen, auch wenn sie keine festen Lösungen bilden.

Ein Beispiel der Überlegenheit der Ausfüllung gegenüber anderen Herstellungsmethoden geben die Versuche von Frolich, Fenske und Quiggle[2] über die Wirksamkeit von Mischungen Cu-ZnO, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

---

[1] G. Natta, A. Reina: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. 4 (1926), 48. — G. Natta, L. Passerini: Gazz. chim. ital. 58 (1928), 1597. — Th. Barth, G. Lunde: Z. physik. Chem. 122 (1926), 250, 291. — G. Lunde: Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926), 2784.

[2] P. K. Frolich, M. R. Fenske, D. Quiggle: Ind. Engng. Chem. 20 (1928), 694.

Tabelle 2. *Vergleich verschiedener Herstellungsmethoden eines Katalysators aus 95 Molprozent Cu und 5 Molprozent ZnO und seine Wirksamkeit für die Methanolsynthese.* (Nach FROLICH, FENSKE und QUIGGLE.)

Herstellung des Katalysators	Wirksamkeit
Gemeinsame Fällung der Hydroxyde	100
$Zn(OH)_2$ in einer Suspension von $Cu(OH)_2$ gefällt	75
$Cu(OH)_2$ in einer Suspension von $Zn(OH)_2$ gefällt	67
Mischung der Gele von $Zn(OH)_2$ und $Cu(OH)_2$	83
Thermische Zersetzung der gemischten Nitrate	70

d) Herstellung von Trägerkontakten.

Es ist nicht immer leicht, einen Verstärker von einem Träger zu unterscheiden; zum Unterschied von verstärkten Kontakten, in denen die Menge des Verstärkers, verglichen mit dem Hauptkontaktstoff, gewöhnlich klein ist, ist in den Trägerkontakten die Menge der katalytisch unwirksamen Substanz (Träger) im Vergleich zum Hauptkontaktstoff gewöhnlich beachtlich groß.

Indessen kann ein scharfer Unterschied zwischen Trägerkontakten und verstärkten Kontakten anstatt auf Grund der quantitativen Zusammensetzung nur auf Grund der *Herstellungsmethode* gemacht werden. Wenn wir Nickelhydroxyd mit Aluminiumhydroxyd zusammen fällen und die Mischung reduzieren, so enthält der so gewonnene Katalysator Al_2O_3 als Verstärker, auch wenn sein Gehalt an Al_2O_3 hoch ist und einigen 10% entspricht. Wenn wir dagegen Nickelhydroxyd auf Kaolin oder auch auf fertigem Aluminiumoxyd ausfällen, so erhalten wir einen Trägerkontakt, auch wenn das Gewicht des Nickels in dem fertigen Kontakt größer ist als das des Trägers.

Nur in einigen Sonderfällen können Hauptkontaktstoff und Träger gemeinsam dargestellt werden. Normalerweise ist der Träger vorgebildet. In der Praxis gibt man sogar den Spezialfall einer Herstellung von verstärkten Kontakten auf Trägern an.

Die Träger müssen eine beachtliche Feinverteilung des Katalysators auf einer beträchtlichen Oberfläche hervorrufen. Deshalb müssen die Träger Stoffe von hoher Oberfläche und Porosität sein (Aktivkohle, Silikagel, Asbest, Bimsstein usw.).

Um die feine Verteilung zu erreichen, werden für verschiedene Träger verschiedene Methoden verwandt. Von dieser Mannigfaltigkeit werden wir später in dem Abschnitt Trägerkontakte sprechen (s. S. 637 ff.). Einstweilen können wir die Methoden in drei Hauptgruppen einteilen: Tränkung und Fällung, Vermischung und gleichzeitige Bildung.

Die wichtigste und erste Methode besteht in der *Tränkung* des Trägers mit einer Lösung eines löslichen Salzes des Hauptkontaktstoffes und nachfolgender Kristallisation oder Fällung. Im allgemeinen führt jedoch die Kristallisation zu einer schlechten Zerteilung des Hauptkontaktstoffes, weil die einzelnen Kristalle zu groß sind. Man zieht deshalb eine Fällung durch zugesetzte Reagenzien vor. So läßt sich z. B. Platin nur schwer in der Form von Ammoniumchloroplatinat auf einen Träger niederschlagen, viel besser hingegen als Hydroxyd, als freies Metall oder auch als Sulfid.

Die *Fällungsmethoden* sind recht verschieden und richten sich häufig auch nach der Art des Trägers, was wir, wie gesagt, im folgenden noch an Einzelfällen sehen werden. Was allgemein interessiert, ist eine möglichst vollständige

Tränkung des Trägers mit der Ausgangslösung, damit man die ganze Oberfläche des Trägers ausnutzen kann. Zu diesem Zweck wird der Träger häufig vorher evakuiert, um auch etwa adsorbierte Gase zu entfernen, oder er wird wenigstens sehr lange mit der Tränklösung behandelt.

Die zweite Methode ist die einfache *Vermischung* des Hauptkontaktstoffs mit dem Träger. Obgleich sie bisweilen verwendet wird, so entspricht sie doch nicht dem Hauptzweck der Verwendung von Trägern, nämlich der Ausbreitung des Katalysators auf einer großen Oberfläche; man erreicht mit ihr lediglich eine große Verdünnung des Kontaktstoffs. Die mit dieser Methode erreichten Resultate sind denn auch denen der vorher beschriebenen im allgemeinen unterlegen.

Die dritte Methode endlich ist die *gleichzeitige Bildung* von Träger und Hauptkontaktstoff. Obgleich, wie schon früher gesagt, im allgemeinen die Träger vorgebildet sind, so kann es doch Ausnahmen geben: So etwa die Herstellung von Metalloxyden auf Kohle durch Verkohlen von mit Salz getränkten organischen Stoffen oder die Koagulation eines Silikagels oder Aluminiumhydroxydgels unter gleichzeitiger Fällung des Hauptkontaktstoffs. Diese Methode hat jedoch, wenn sie auch zu einer sehr feinen Verteilung des Katalysators führt, den Nachteil, daß dieser zu stark im Inneren eingeschlossen ist und so, zum mindesten teilweise, verhindert ist, seine Wirksamkeit voll zu entfalten. Daher wird auch diese Methode wenig verwendet.

e) Einfluß der Herstellungstemperatur auf den Zustand von Mischkatalysatoren.

Wir haben gesehen, daß der größte Teil der Katalysatoren durch Zersetzung oder Reduktion von Salzen oder Oxyden dargestellt wird.

Es ist eine allgemeine Regel, daß die Wirksamkeit von so erhaltenen Katalysatoren um so größer ist, je niedriger die Temperatur ist, bei der die Reduktion oder Zersetzung vor sich ging. Dies gilt nicht nur wegen der Sinterungserscheinungen, die bei höherer Temperatur mit größerer Geschwindigkeit ablaufen, sondern auch deshalb, weil schon während der Reduktion sich von vornherein gröbere Kristalle bilden, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet.

Im allgemeinen ist man bestrebt, Katalysatoren bei Temperaturen herzustellen, die *nicht viel höher* sind als die, bei der sie *verwendet* werden sollen.

Die Anwesenheit eines Trägers oder Verstärkers hat jedoch auch einen merklichen Einfluß auf diese Phase der Kontaktherstellung. Sie verhindern nämlich oder verlangsamen wenigstens die Sinterung und erlauben so, Katalysatoren zu erhalten, die, wenn auch bei hohen Temperaturen hergestellt, sehr wirksam sind.

Das ist von besonderer Wichtigkeit, wenn die Reduktion oder Zersetzung exotherm ist und deshalb, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaßnahmen trifft, zu starken örtlichen Überhitzungen führen kann. Das gilt z. B. von der Reduktion des Kupfer(II)oxyds (Reduktionswärme 20,3 kcal/mol). Diese muß langsam durchgeführt werden, um die Reaktionswärme zu verteilen. Noch besser ist es, den Wasserstoff oder allgemein das reduzierende Gas mit Stickstoff, Kohlendioxyd oder einem anderen inerten Gas zu verdünnen, so daß die Reaktionswärme leichter abgeführt wird.

Ebenso kann auch bei der Herstellung gewisser Katalysatoren durch Zersetzen von Hydroxyden oder Carbonaten die Temperatur der Zersetzung höher gehalten werden, wenn ein Verstärker zugegen ist.

Sehr interessant ist der Fall, daß gewisse Katalysatoren durch den Gebrauch vergiftet werden, weil sich auf ihnen Brenzprodukte oder Kondensationsprodukte der reagierenden Substanz absetzen. Dies gilt z. B. für gewisse Dehydrierungskatalysatoren auf Zinkoxydbasis oder Dehydratisierungs- und Krackkatalysatoren mit Kieselsäure oder Aluminiumoxyd als Grundmasse.

Solche Produkte können durch Erhitzung im Luftstrom entfernt und so der Kontakt *wiederbelebt* werden. Indessen setzt diese Operation zuweilen die Verbrennung dieser Produkte voraus und bringt infolgedessen eine beträchtliche Temperaturerhöhung hervor, die zur Zerstörung der katalytischen Aktivität des Kontaktes führen kann. Auch in solchen Fällen verhindert der Zusatz eines Verstärkers die Sinterung und erhält den Katalysator am Leben.

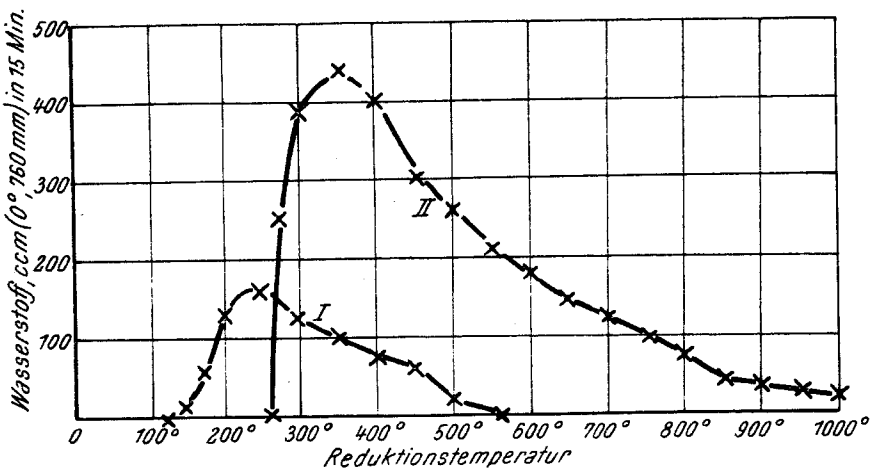


Abb. 2. Einfluß der Reduktionstemperatur von Nickelkatalysatoren mit (*II*) und ohne (*I*) Träger auf die Hydriergeschwindigkeit von Zimtsäure. (Nach Kelber.)

Man hat auch zuweilen beobachtet, daß verstärkte oder Trägerkontakte höhere *Herstellungstemperaturen* erfordern als Einstoffkontakte. Die Anwesenheit eines Verstärkers, zumal in ziemlich beträchtlichen Mengen, kann nämlich z. B. die Reduktion eines Oxyds verhindern (s. z. B. die Versuche von Armstrong und Hilditch[1] über die Reduktion von Mischungen von Nickel- und Aluminiumoxyd).

Ein ähnliches Beispiel sind Katalysatoren aus Nickel auf Silikagel oder auf Kieselgur, die durch Reduktion des auf dem Träger aufgetragenen Oxyds hergestellt werden. Sie sind besonders aktiv, wenn sie bei Temperaturen reduziert werden (450÷500°), die höher sind als die normale Reduktionstemperatur des Nickeloxyds (300÷350°). Das kommt daher, daß bei der Reduktionstemperatur die sauren Bestandteile des Verstärkers oder Trägers (SiO_2, Al_2O_3 oder dgl.) das reduzierbare Oxyd als Salz binden und so seine Reduktion erschweren. Dies ist von verschiedener Seite[2] beobachtet worden.

Eine zu hohe Temperatur führt indessen immer zu einer Aktivitätsverminderung. Wenn dennoch gewisse Katalysatoren bei höherer Herstellungstemperatur aktiver sind, so bedeutet das wohl die Existenz einer optimalen Herstellungstemperatur für jeden einzelnen von ihnen (vgl. die Versuche von Kelber über Nickel auf Bleicherde[3], Abb. 2). Diese hängt natürlich außer von der Natur des Kontaktes auch von der zu katalysierenden Reaktion ab.

---

[1] E. F. Armstrong, T. P. Hilditch: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 586.

[2] J. J. de Lange, G. H. Visser: Ingenieur ('s Gravenhage) **58** (1946), 24. — J. Longuet: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225** (1947), 869. — Y. Trambouze: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227** (1948), 971.

[3] C. Kelber: Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 136.

3. Feinstruktur der Mischkontakte.

a) Kristallstruktur der Katalysatoren.

Wenn man die Wirksamkeit eines Katalysators mit seiner Struktur in Beziehung setzen will, so sind fünf Faktoren in Betracht zu ziehen:

1. Die *Gitterstruktur* der Substanzen, die den Katalysator bilden.

2. Abmessungen und Gestalt der *Kristalle* und daraus ihre Oberfläche.

3. Abmessungen der einzelnen *Körner*, die größer sein können als diejenigen der Einzelkristallite.

4. Struktur und Ausdehnung der Kristall*oberflächen* oder der Kornoberflächen und der Phasengrenzflächen (wenn der Katalysator mehrere feste Phasen enthält).

5. Abmessungen und Gestalt der *Poren*, die die Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten in das Innere des Katalysators ermöglichen.

Es ist heutzutage eine anerkannte Tatsache, daß alle festen Stoffe (mit Ausnahme der Gläser und einiger Kunststoffe und Kunstharze) eine Gitterstruktur mit Symmetrieelementen zeigen und daß die amorphen Stoffe eine Ausnahme bilden.

Sogar Stoffe, die früher für amorph gehalten wurden (kolloidale Metalle, Ruß, Kaolin, Gele von Aluminiumoxyd und anderen Hydroxyden), zeigen bei der Untersuchung mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen Interferenzbanden, aus denen sich eine mehr oder weniger ausgebildete Kristallstruktur ableiten läßt. Also muß man sich auch bei Mischkontakten über ihre Gitterstruktur Rechenschaft ablegen.

Wenn man auch theoretisch annehmen muß, daß eine amorphe, disperse oder gelockerte Substanz wegen ihrer großen Oberfläche die ideale Form eines Katalysators darstellt, so zeigen doch praktisch alle festen Katalysatoren für heterogene Reaktionen eine mehr oder weniger echte Kristallstruktur[1].

Die Röntgenuntersuchung der Katalysatoren kann also über die Struktur der Katalysatoren beträchtliche Aufklärung bringen, besonders in bezug auf die beiden oben zuerst genannten Faktoren. Für die anderen sind andere Methoden (Adsorption usw.) nützlicher, über die wir später berichten werden.

Jedenfalls haben die Röntgenmethoden eine annähernde Bestimmung der mittleren Korngröße für Einstoffkontakte[2] und später auch für Mischkontakte[3] möglich gemacht. Man konnte so bestätigen, daß die aktiveren Katalysatoren aus kleineren Kristallkörnern bestehen[4] und daß die Alterung (abgesehen von

---

[1] Es gibt einige Ausnahmen, wie das Chromhydroxyd und Silikagel. Solche Stoffe werden tatsächlich häufig für Mischkatalysatoren verwendet, im allgemeinen als Träger oder Verstärker, und sie erweisen sich dann gerade wegen dieser ihrer Eigenschaft als sehr wirksam. Andere Hydroxyde, wie die des Aluminiums, Zinns (IV), Eisens (III), Magnesiums, Zinks usw., zeigen alle bei der Röntgenuntersuchung eine deutliche Kristallstruktur.

[2] G. R. Levi, R. Haardt: Gazz. chim. ital. **56** (1926), 424.

[3] R. Brill: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 669. — J. Eckell: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 855.

[4] Es scheint indessen vorzukommen, daß die Wirksamkeit eines Katalysators durch ein Maximum bei einer gewissen Kristallgröße geht. — G. Dupont, P. Pianiel: Bull. Soc. chim. France **6** (1939), 322. — A. M. Rubinstein: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1938**, 815; **1940**, 135, 144; J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1208. — P. D. Dankow, A. A. Kotschetkow: C. R. Acad. Sci. URSS **2** (1935), 359.

anderen Ursachen wie Vergiftung usw.) auf eine Kornvergrößerung zurückzuführen ist.

Tabelle 3. *Wirksamkeit von Platin auf den Wasserstoffperoxyd-Zerfall in Abhängigkeit von der Korngröße.* (Nach LEVI und HAARDT.)

0,01 g Katalysator pro 50 g H_2O_2-Lösung, 20° C
5,04 g pro Liter H_2O_2

Korngröße, Kantenlänge Å	Gesamtoberfläche cm^2	Prozent Zersetzung in der Stunde
50,5	5588	24,5
55,5	5050	24,3
85,1	3300	23,7
149,0	1880	20,3
203,0	1385	19,3

Aber auch beim Studium der Verstärker haben diese Methoden interessante Resultate gebracht. Die Wirkung der Verstärker bei der Katalyse muß ja vorläufig in ihrer Wirkung auf die Gitter- oder Oberflächenstruktur der Kristalle gesucht werden, insbesondere auf die Entstehung oder Erhaltung der sogenannten aktiven Zentren.

b) Aktive Zentren bei den Mischkatalysatoren.

Die Substanzen, die die Wirksamkeit eines Katalysators erhöhen, sind von PEASE und TAYLOR[1] in Verstärker und Wechselverstärker eingeteilt worden, je nachdem, ob der zugesetzte Stoff für sich allein eine katalytische Wirksamkeit bei der betrachteten Reaktion besitzt oder nicht. Es sei aber hier vorausgeschickt, daß es keinerlei allgemeine Unterschiede zwischen Verstärkern und Wechselverstärkern gibt, was ihren Einfluß auf die physikalische Struktur des Katalysators betrifft. Wenn wir also im folgenden von Verstärkern sprechen, so sind die Wechselverstärker mit einbegriffen.

Man kann, ohne auf Einzelheiten des Verstärkungsmechanismus einzugehen, allgemein behaupten, daß ein Stoff sich als Verstärker verhält, wenn er durch seine Anwesenheit während der Bildung oder Funktion des Katalysators dessen *Oberfläche vermehrt*, dessen *Rekristallisation verhindert, Gitterverzerrungen hervorruft* oder die Möglichkeit einer *Diffusion* der reagierenden oder entstehenden Stoffe verbessert.

Das letztgenannte Kennzeichen (Erleichterung der Diffusion) ist besonders den Trägern eigen, während die eigentlichen Verstärker ihre Wirkung hauptsächlich in einer qualitativen und quantitativen Veränderung der Katalysatoroberfläche äußern, also auf Zahl und Art der aktiven Zentren wirken. Doch hat auch diese Unterscheidung keine absolute Bedeutung, weil sehr oft auch ein Träger die Oberflächenentwicklung des Hauptkontaktstoffs vergrößert.

Wenn wir zunächst von der Diffusionserleichterung absehen, die bei den Trägerkontakten besprochen werden soll, so kann man allgemein feststellen, daß der Einfluß auf die Oberflächenstruktur in bezug auf die *aktiven Zentren* (wobei wir vorläufig alle energetischen Fragen beiseite lassen) bei einem Verstärker oder Träger auf mindestens einen der folgenden Punkte zurückgeht:

1. Vergrößerung der *Oberfläche* des Hauptkontaktstoffs und deshalb auch Vergrößerung der Unregelmäßigkeit, d. h. der Zahl der aktiven Zentren (TAYLOR,

[1] J. PEASE, H. S. TAYLOR: J. physic. Chem. 24 (1920), 241.

SCHWAB, PIETSCH usw.). Dies läßt sich röntgenographisch durch Messung von Kristallgrößen oder auch, wie wir noch sehen werden, durch Messung der Adsorption oder der Reaktionskinetik feststellen.

2. Aufrechterhaltung einer großen Oberfläche und ihrer aktiven Zentren solchen Ursachen zum Trotz, die, wie die thermische Bewegung, die Oberfläche durch Kornvergrößerung (Sinterung) zu verkleinern streben (MITTASCH). Dieser Einfluß ist, wie schon im vorigen Kapitel betont, von größter Bedeutung für die Herstellung wie für die Erhaltung des Katalysators.

3. Schaffung von *Phasengrenzen* (zwischen Hauptkontaktstoff und Verstärker bzw. Träger), was immer zu Störungen in der Kontaktoberfläche führt (BURK, BALANDIN, HERBO usw.).

4. Schaffung von *Gitterstörungen* an der Oberfläche und im Inneren durch Einführung von Molekeln bzw. Atomen des Verstärkers in das Gitter des Hauptkontaktstoffs als feste Lösung oder als chemische Verbindung (ECKELL, RIENÄCKER, SCHWAB und andere).

Die beiden letzten Punkte sind auch die Ursache der Entstehung neuer Aktivzentren insbesondere wegen der energetischen Deformationen, die die Störungen im Gitter oder an der Oberfläche hervorbringen.

Der zweite Punkt (Sinterungsverhinderung) wird bei Besprechung der verschiedenen Arten von Verstärkern oder Trägern noch einmal betrachtet werden. Hier sollen zunächst die Punkte 1 und 2 vom *strukturellen* Standpunkt aus besprochen werden und dann Punkt 3 und 4, wobei wir uns die energetischen Fragen für ein anderes Kapitel vorbehalten.

Man wird dann sehen, wie man auf Grund der Röntgenuntersuchung die Verstärker ihrer Struktur nach in verschiedene Klassen einteilen kann, je nach der Art, wie sie entweder durch Eintritt in das Katalysatorgitter oder durch Einlagerung zwischen den Kristallen wirken.

c) Katalysatoren mit grobdispersem Verstärker (Außergitterverstärker).

Wir wollen zunächst mit der Röntgenmethode die Wirkung eines Verstärkers auf die Struktur eines Katalysators untersuchen. Diese Methode gibt uns Aufschluß entweder über die Vermehrung der Oberflächenentwicklung oder über die Stabilisierung durch Sinterungsverhinderung und damit die Erhöhung der Lebensdauer des Katalysators.

Als Beispiel wählen wir *Zinkoxydkatalysatoren*, wie sie bei der Methanolsynthese benutzt werden[1].

Wenn man basisches Zinkcarbonat ausfällt und es dann bei tiefer Temperatur (unterhalb 300°) calciniert, so erhält man ein Zinkoxyd, das anfänglich ein guter Katalysator ist, aber nach wenigen Stunden seine Wirksamkeit größtenteils verliert.

Wenn man hingegen bei 450° calciniert, so hat das entstehende Oxyd von vornherein eine geringere Wirksamkeit. Die Röntgenuntersuchung zeigt nun, daß das so erhaltene Zinkoxyd aus ziemlich großen Kristallen besteht, während im ersten Falle zu beobachten ist, daß äußerst kleine Kristalle während des Gebrauchs wachsen (Sinterung). In Abb. 3 sieht man, daß die Interferenzlinien bei dem bei 350° hergestellten Katalysator breiter sind und nach Gebrauch sowie bei der Herstellungstemperatur von 450° schmäler werden.

[1] G. NATTA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.

Wenn man nun bei der Herstellung des Katalysators der Zinksalzlösung ein Chrom(III)salz zusetzt und dann gleichzeitig basisches Zinkcarbonat und Chromhydroxyd ausfällt, so behält der gebildete Katalysator seine hohe Aktivität lange Zeit unverändert bei.

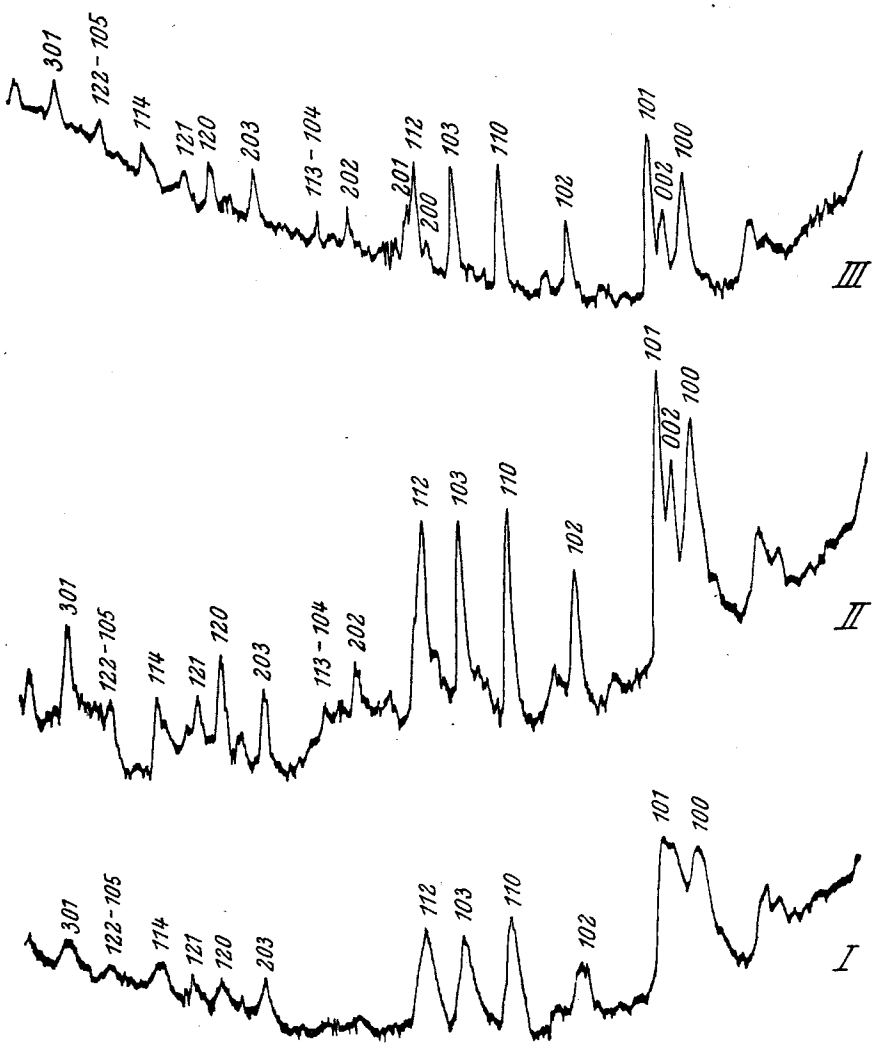


Abb. 3. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (CuKα) von: *I.* Zinkoxyd aus basischem Carbonat bei 350°; *II.* desgl. nach 10 Stdn. Katalyse bei 400°; *III.* Zinkoxyd aus neutralem Carbonat bei 450°. (Nach Natta.)

Zu dem gleichen Resultat führt eine Tränkung des fertigen Zinkoxyds mit einer verdünnten Chromsäurelösung. Das Röntgenbild zeigt in diesem Falle, daß die Zinkoxydkristalle auch nach langem Gebrauch des Katalysators äußerst klein sind (große Oberfläche), während das Chromoxyd fein verteilt und röntgenamorph anfällt (Abb. 4, s. a. Abb. 5).

Es ist interessant zu beobachten, daß Zinkoxyd, je mehr es amorph ist, um so mehr auch der Alterung im Gebrauch anheimfällt. Ein Oxyd hingegen, das röntgenographisch kristallin, aber bei tiefer Temperatur hergestellt ist, etwa aus Smithsonit oder durch Zersetzung geschmolzenen Zinkazetats bei tiefer Temperatur, ist alterungsbeständig und behält im Gebrauch seine Aktivität bei. Dies kommt wahrscheinlich von der großen Instabilität amorpher Stoffe, die in Abwesenheit von Verstärkern das Bestreben haben, wegen der hohen Temperatur der katalytischen Reaktion zu großen Kristallen zu kristallisieren. Wenn man hingegen bei tiefer Temperatur kleine, aber stabile Kristalle erhält, die eine große Oberfläche haben, so gibt das sinterungsbeständige Kontakte, auch wenn sie zu Anfang weniger wirksam sind als die amorphen.

Die große Verstärkerwirkung von Chromoxyd, das durch Entwässerung des Hydroxyds bei tiefer Temperatur (unterhalb 450°) hergestellt wurde, kommt also daher, daß sowohl das Chromhydroxyd wie auch sein Entwässerungsprodukt röntgenamorph sind. Dies ist bei Metalloxyden eine sehr seltene Erscheinung. Die amorphe Masse umhüllt die kristallinen Körner des Zinkoxyds und verhindert so ihre Rekristallisation selbst bei hoher Temperatur.

Auch viele andere Fälle sind mit entsprechendem Resultat untersucht worden. Es sei z. B. an den ganz wichtigen Fall der Kontakte der Ammoniaksynthese erinnert, wie sie von WYCKOFF und CRITTENDEN[1], von BRILL[2], von EISENHUT und KAUPP[3] und von KATZAUROW[4] untersucht wurden. Wir kommen hierauf im einzelnen zurück. Kürzlich wurde für solche Studien auch das Elektronenmikroskop eingesetzt; auf dem Gebiet der Mischkatalysatoren ist indessen damit noch nicht viel gearbeitet worden. Allgemein ist festzuhalten, daß die beschriebenen Erscheinungen von allgemeiner Bedeutung für den allergrößten Teil der Mischkatalysatoren sind. Dies gilt am genauesten dann, wenn die Bestandteile des Kontakts (Katalysator und Verstärker) nicht unter Bildung fester Lösungen ineinander diffundieren können noch sich chemisch verbinden oder doch, wenn sie sich verbinden, in solchen Mengen-

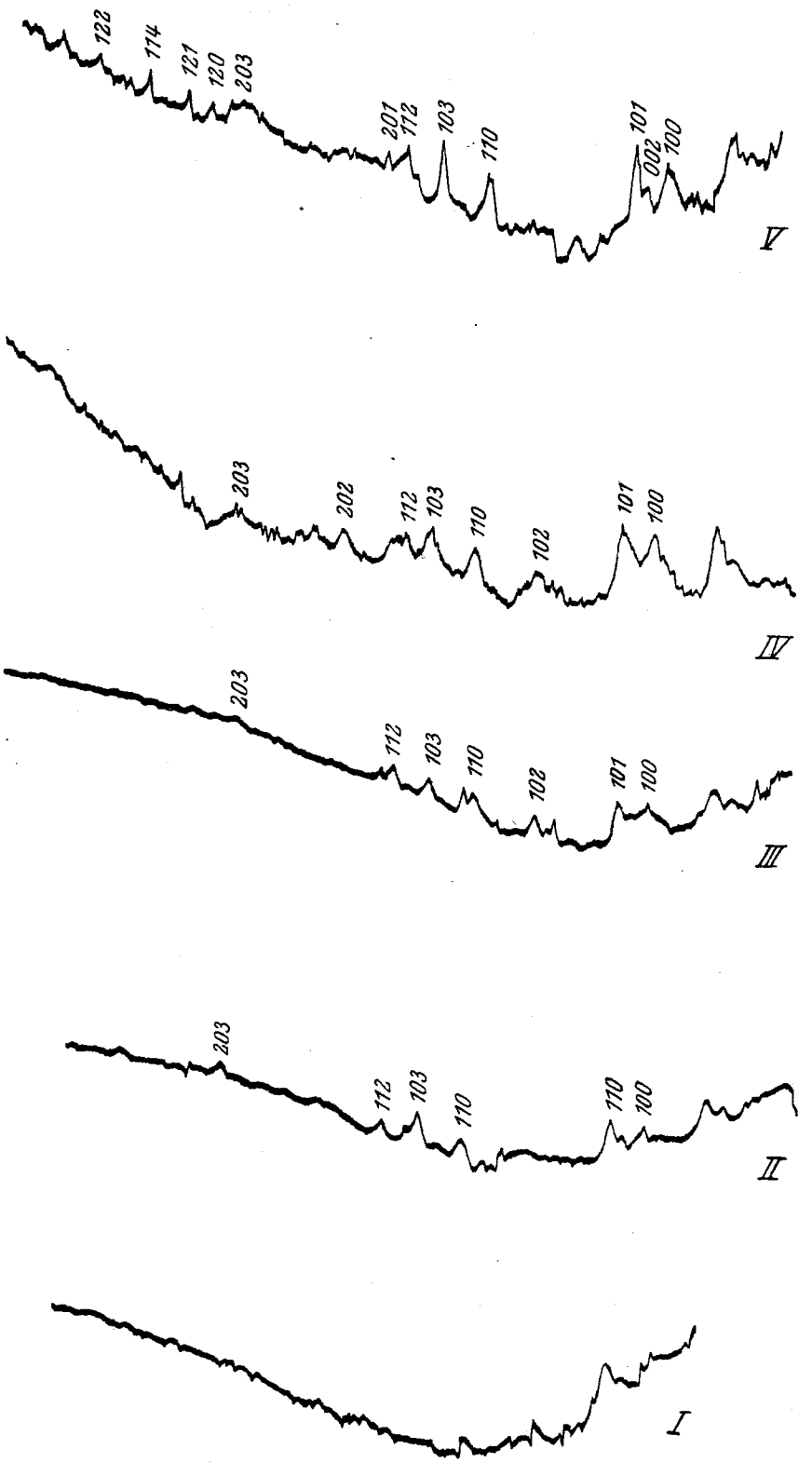


Abb. 4. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (CuKα) von: *I.* 2,5 ZnO—1 Cr_2O_3 gefällt (sehr aktiv); *II.* Bas. Zinkchromat bei <450° reduziert; *III.* 2 ZnO—1 Cr_2O_3 gefällt, auf 527° erhitzt; *IV.* 4 ZnO—1 Cr_2O_3 gefällt, auf 460° erhitzt; *V.* Wie *IV*, inaktiv, da auf 650°÷700° erhitzt. (Nach NATTA.)

[1] R. W. G. WYCKOFF, E. D. CRITTENDEN: J. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 2866.
[2] R. BRILL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 669.
[3] O. EISENHUT, E. KAUPP: Z. physik. Chem. **133** (1928), 456.
[4] L. N. KATZAUROW: J. physic. Chem. URSS **9** (1937), 292.

verhältnissen vorliegen, daß ein großer Überschuß des Hauptkatalysators unverbunden zurückbleibt.

In Fällen wie den besprochenen verändert der Verstärker das Kristallgitter des Katalysators *nicht*, sondern vermehrt oder erhält einfach den Dispersionsgrad. Man kann deshalb diese Art von Verstärkern als *Außergitterverstärker* bezeichnen.

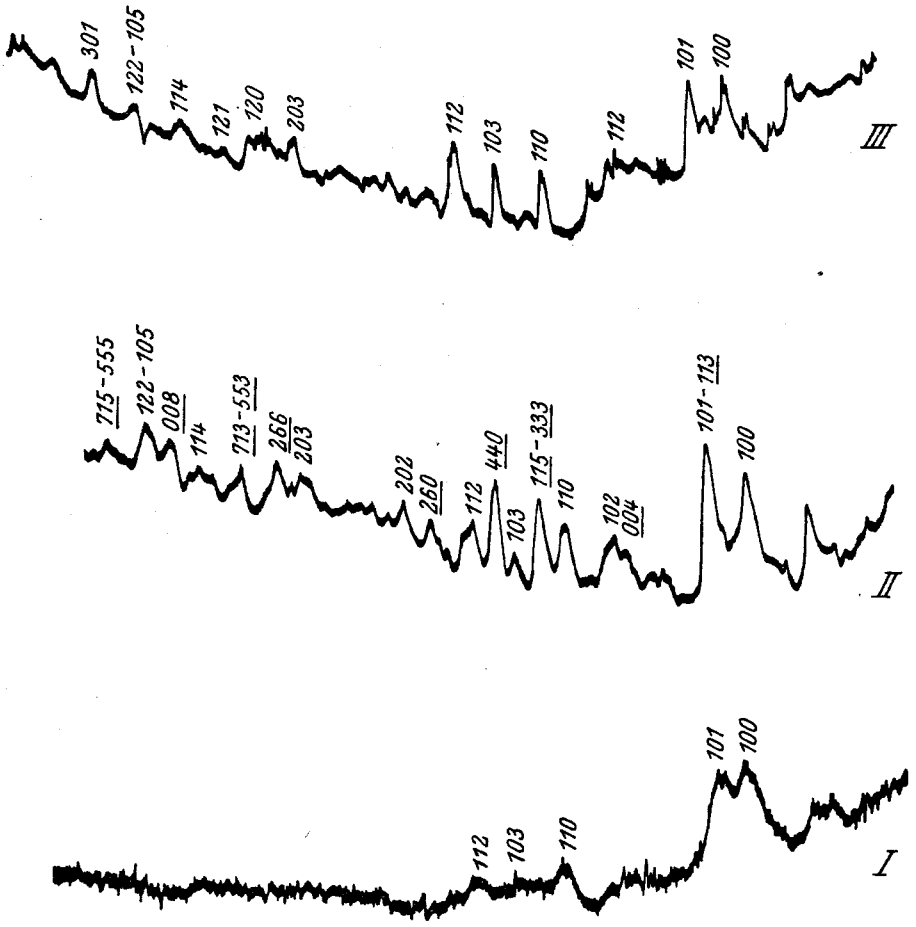


Abb. 5. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (CuKα) von: *I.* 2 ZnO–1 Al_2O_3 gefällt, 430°; *II.* desgl. 606° (thermisch desaktiviert); *III.* 5 ZnO–1 Al_2O_3 (gealtert, wenig aktiv). (Nach NATTA.)

d) Katalysatoren mit Verstärkern in fester Lösung (Gitterverstärker).

Im Gegensatz zu den besprochenen Fällen kann der Verstärker auch dadurch wirken, daß er die *Gitterkonstanten* des Katalysators ändert. Dies tritt in verschiedenen Fällen ein:

1. Wenn der Verstärker im Gitter des Hauptkontaktstoffs fest *gelöst* wird.

2. Wenn der Verstärker sich mit dem Hauptkontaktstoff *verbindet;* dies fällt unter die Rubrik der Außergitterverstärker, sofern man die entstandene Verbindung und nicht ihre Komponente nunmehr als den Verstärker oder Katalysator auffaßt.

3. Wenn der Verstärker *Oberflächenverbindungen* liefert, denen man eine besondere katalytische Wirksamkeit zuschreiben kann. In diesem Fall ändert sich nur die Kristallstruktur der Oberfläche.

Fall 3 läßt sich mit Röntgenmethoden nur schwer untersuchen, weil diese über die Oberflächenstruktur keine Auskunft geben. Hier könnte die Elektronenbeugung einen wichtigen Beitrag liefern, sie ist jedoch für das Studium von Katalysatoren noch nicht genügend ausgenutzt worden. Hingegen hat die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften in gewissen Einzelfällen (Cr_2O_3-Al_2O_3, CuO-Cr_2O_3, eisenhaltige Kontakte) beachtenswerte Ergebnisse gezeitigt.

Im Fall 1 erlauben demgegenüber sowohl Röntgen- wie Elektronenstrahlen das Wesen der Gitterdeformation quantitativ zu bestimmen und damit auch die Menge des Verstärkers, die in feste Lösung gegangen ist.

Katalysatoren mit Verstärkern in *fester Lösung* sind sehr zahlreich. Man findet sie unter den Systemen mit unvollständiger Löslichkeit, wie Kupfer-Silber, Silber-Platin, Kupfer-Platin (Katalysatoren für die Herstellung von Formaldehyd aus Methanol) wie auch bei Systemen mit vollständiger Löslichkeit: Platin-Rhodium für die Netze der Ammoniakverbrennung, Kupfer-Nickel, Eisen-Nickel, Nickel-Kobalt, Platin-Palladium für Hydrierungskatalysatoren usw. Bei den Oxydkatalysatoren erwähnen wir die Mischungen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd für die Methanolsynthese und die von Eisen(III)oxyd und Chromoxyd für die Konversion von Wassergas und andere. In den meisten Fällen, so z. B. bei festen Lösungen von Metallen, findet man Mischkontakte, deren Komponenten jede schon für sich Katalysatoren sind. Es handelt sich also dann um Wechselverstärker.

Hingegen ist in dem System Zinkoxyd-Magnesiumoxyd das Magnesiumoxyd selbst kein Katalysator der Methanolsynthese, sondern wirkt als Verstärker des Zinkoxyds und macht es alterungsbeständig. Dasselbe gilt für den oben erwähnten Fall Eisenoxyd-Chromoxyd.

Ein äußerst interessanter Fall, der zeigt, wie verschieden das Verhalten eines Verstärkers sein kann, wenn er sich in fester Lösung mit dem Hauptkontaktstoff befindet oder nicht, findet sich bei Katalysatoren auf der Grundlage von Zinkoxyd und Eisenoxyd[1].

Eisen ist ein wirksamer Katalysator für die Synthese von Methan aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O, \qquad (I)$$

während Zinkoxyd ein Katalysator für die Methanolsynthese ist:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH. \qquad (II)$$

Fein verteiltes Eisen katalysiert nun Reaktion (I) mit einer viel größeren Geschwindigkeit als Zinkoxyd die Reaktion (II), so daß man, wenn man das Eisen als Außergitterverstärker benutzt, auch bei erhöhtem Druck eine starke Lenkung der Reaktion in Richtung auf die Methansynthese hat. Es kann dabei eine ganz kleine Menge Eisen, weniger als 1 : 1000, niedergeschlagen auf einem guten Methanolkontakt, genügen, weil die Reaktion bevorzugt in der Richtung (I) verläuft[2].

Wenn hingegen das Eisen sich als FeO in fester Lösung im Gitter des Zinkoxyds befindet, dann kann es als Verstärker des Zinkoxyds für die Methanolsynthese wirken.

Die Fälle, in denen der Verstärker in eine feste Lösung eintritt, sind indessen begrenzt durch gewisse Strukturbeziehungen zwischen den Atom- und Ionengrößen im Gitter oder zwischen den Gitterdimensionen der Komponenten. Später, wenn wir die Gitterverstärker eingehender behandeln, werden wir diese Beziehungen noch im einzelnen kennenlernen. Eine allgemeine Tatsache ist es jedenfalls, daß in dieser Art von Mischkatalysatoren der fest gelöste Verstärker eine Gitterdeformation und fast immer eine Versteifung des Kristallgitters hervorbringt.

Diese Versteifung ist von einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften

[1] G. Natta: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.

[2] Es liegt hauptsächlich an diesen Erscheinungen, daß das Eisen im allgemeinen in den Industriepatenten von den Methanolkontakten absolut ausgeschlossen wird; in der Praxis wird es nicht einmal für die Syntheseapparaturen verwendet, um die Bildung von Eisencarbonyl zu vermeiden, das sich unter Bildung von elementarem Eisen auf der Katalysatoroberfläche zersetzen würde.

begleitet; dies zeigt sich z. B. in Legierungen (Stähle, Bronzen, Messing), die, wie bekannt, oft aus festen Lösungen bestehen und eine höhere Festigkeit, Elastizität und Härte zeigen als ihre Komponenten.

Ein analoger Fall, den man zuweilen antrifft, ist der, daß der Verstärker sich mit dem Hauptkatalysator zu einer wohl definierten *chemischen Verbindung* vereinigt, ohne die Wirksamkeit des Katalysators zu zerstören, sondern zuweilen sogar unter Aktivierung. Häufig wird dabei das Kristallgitter versteift und erhält so eine bessere Sinterbeständigkeit. Diesen Fall werden wir in dem Abschnitt über chemische Verbindungen genauer betrachten. Hier sei nur die Verwendung von Chromiten zweiwertiger Metalle bei der Oxydation des Kohlenoxyds nach Frazer und anderen[1] erwähnt, sowie vor allem die elektronenmikroskopische Beobachtung von Pongratz[2], wonach reines Vanadinpentoxyd bei seiner Verwendung für Oxydationsreaktionen viel stärker rekristallisiert und stärkeres Kornwachstum zeigt als $TiO(VO_3)_2$ und infolgedessen auch seine katalytische Aktivität viel rascher verliert.

Wegen ihrer feineren Verteilung im Katalysator und vor allem, wie wir noch sehen werden, wegen ihrer deformierenden oder modifizierenden Wirkung auf das Kristallgitter wirken diese fest gelösten oder chemisch verbundenen Verstärker bei der Katalyse anders als die grobdispersen, von denen das vorhergehende Kapitel handelte. Man kann sie deshalb *Gitterverstärker* oder *Innengitterverstärker* nennen, zum Unterschied von der anderen Gruppe, deren Wirkung eine rein mechanische Trennung und Entfernung der verschiedenen Kristalle oder Kristallteile ist und die wir Außergitterverstärker genannt haben.

e) Katalysatoren mit adsorbiertem oder oberflächlich niedergeschlagenem Verstärker (Oberflächenverstärker).

Außer den beiden vorhergehenden Arten von Verstärkern gibt es noch eine eigenartige dritte, die weder die Form noch die Struktur des Katalysators verändert, sondern sich nur auf ihm in praktisch unimolekularer Schicht niederschlägt. Der Verstärker kann dann die Oberfläche des Katalysators versteifen oder er kann ihn aktivieren, indem er ihm eine bestimmte chemische Oberflächenreaktivität aufprägt. Für diese Gruppe von Verstärkern wählen wir den Namen *Oberflächenverstärker*.

Ein Beispiel ist die Tränkung von Zinkoxyd mit einer Lösung von Chromsäure in solcher Menge, daß sich auf der Oberfläche eine kaum unimolekulare Schicht von Zinkchromat bildet. Ein anderes Beispiel ist das Kaliumoxyd, das sich in unimolekularer Schicht auf den aus Eisenoxyd gewonnenen Katalysatoren der Ammoniaksynthese ausbreitet. Zuweilen wirken als Verstärker dieser Art auch Gase oder Flüssigkeiten, die an der Katalysatoroberfläche adsorbiert bleiben und so eine Zunahme der katalytischen Wirksamkeit bedingen, zum Beispiel Spuren von HCl in Al_2O_3-Kontakten für die Polymerisation von Olefinen. Wir werden hiervon später sehr interessante Fälle kennenlernen; hier seien nur gewisse kolloidale Katalysatoren erwähnt, die ja auch nur wegen der an der Oberfläche adsorbierten Ionen im Reaktionsmedium fein verteilt bleiben.

Natürlich gibt es keine scharfen Grenzen zwischen den drei Gruppen und derselbe Verstärker kann auf mehrere Arten wirken.

---

[1] W. H. Lockwood, J. C. W. Frazer: J. physic. Chem. **38** (1934), 735. — J. C. W. Frazer, C. G. Albert: J. physic. Chem. **40** (1936), 101. — R. Ladisch, J. C. W. Frazer: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 3222. — R. Ladisch, A. Simon: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 137. — E. C. Lory: J. physic. Chem. **37** (1933), 685.

[2] A. Pongratz: Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs **3** (1949), 41.

f) Trägerkontakte.

Trägerkontakte wie etwa Platin oder Nickel auf Asbest, Bimsstein, Kieselgel, Tonerde, Bauxit oder Bentonit, auf Magnesium- oder Bariumsulfat, sollen jetzt genauer behandelt werden. Sie zeigen strukturell eine gewisse Analogie zu den Katalysatoren mit Außergitterverstärkern.

Der Unterschied besteht darin, daß die typischen Außergitterverstärker im allgemeinen in kleiner Menge zugegen sind, während in den Trägerkontakten der Träger in beachtlicher Menge anwesend ist und die mechanische Funktion des Tragens und Dispergierens ausübt. Dadurch, daß der Träger eine kleine Menge Hauptkatalysator auf ein großes Volumen verteilt und uns so eine voluminöse Kontaktmasse mit voneinander getrennten Kristallen des Katalysators gewinnen läßt, erleichtert er die praktische Verwendung des Katalysators bei bestimmten Reaktionen.

Es ist deshalb klar, daß die Röntgenuntersuchung solcher Kontakte weniger Interesse bietet als die der Außergitterverstärker. Im übrigen zeigt ja schon die Darstellungsweise an, welches die wahrscheinliche Konstitution ist und welche Formbeziehungen zwischen Katalysator und Träger bestehen können.

Hingegen können die Röntgenstrahlen Aussagen machen über die *Kornabmessungen* des Katalysators und daher über seine Verteilung auf dem Träger. Versuche[1] mit einem Nickel-Tonerde-Katalysator haben gezeigt, daß die Erscheinung ziemlich kompliziert ist: Die katalytische Wirksamkeit zeigt ein Maximum für eine bestimmte Kristallgröße des Nickels, diese Kristallgröße aber wechselt mit der Art der zu katalysierenden Reaktionen. Sie beträgt $40 \div 60$ Å für Hydrierungen und $70 \div 75$ Å für Dehydrierungen.

Für einige Trägerarten mit diamagnetischen Eigenschaften (Kieselsäure, Tonerde, Rutil usw.) hat in den letzten Jahren die besonders von SELWOOD[2] durchgeführte Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wichtige Resultate geliefert. Wir werden sie weiter unten besprechen.

Auch das *Elektronenmikroskop* und seine neuere Anwendung auf das Studium von Katalysatoren kann zu interessanten Ergebnissen führen. Durch die Untersuchung zahlreicher Platinkontakte auf verschiedenen Trägern[3] konnten die früheren Resultate über die Wichtigkeit kleiner und wohlausgebildeter Kristalle für die Hydrierung und von Konglomeraten für Dehydrierung und Spaltung bestätigt werden, es konnte aber auch die Bedeutung der Trägerstruktur festgestellt werden.

Besonders bedeutsam ist die Porosität des Trägers, weil der Hauptkatalysator bestrebt ist, sich in Poren mittlerer Größe niederzuschlagen und nicht in zu feinen oder zu groben (s. Abb. 6). Auf diesen Gesichtspunkt werden wir auch später bei der Einzelbesprechung der Trägerkontakte noch einmal zurückkommen.

In dem allgemeinen Fall, wo der Träger nur die mechanische Funktion des Tragens und Dispergierens erfüllt, wird das Gitter des katalytischen Wirkstoffs nicht verändert, sondern nur alterungsbeständig gemacht, indem das Wachstum der großen Kristalle auf Kosten der kleinen vermieden wird.

---

[1] G. DUPONT, P. PIPANIEL: Bull. Soc. chim. France 6 (1939), 322. — A. M. RUBINSTEIN: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1938**, 815; **1940**, 135, 144; J. physic. Chem. URSS 14 (1940), 1208. — P. D. DANKOW, A. A. KOTSCHETKOW: C. R. Acad. Sci. URSS 2 (1935), 359.

[2] P. W. SELWOOD: Advances in Catalysis, Vol. III. New York, 1952.

[3] T. SCHOON, E. BEGER: Z. physik. Chem., Abt. A 189 (1941), 171.

Es gibt indessen Fälle, wo zwischen der Struktur des Trägers und des katalysierenden Stoffes Analogien bestehen, z. B. bestimmte Orientierungen der Katalysatorkristalle oder ein bestimmter Habitus derselben oder Beziehungen, die zur Bildung von Adsorptionsschichten, festen Lösungen oder ausgesprochenen Verbindungen führen. Man hat es dann aber mit Sonderfällen zu tun, wie etwa bei Katalysatoren, die aus einem Metall auf einem anderen bestehen (für die

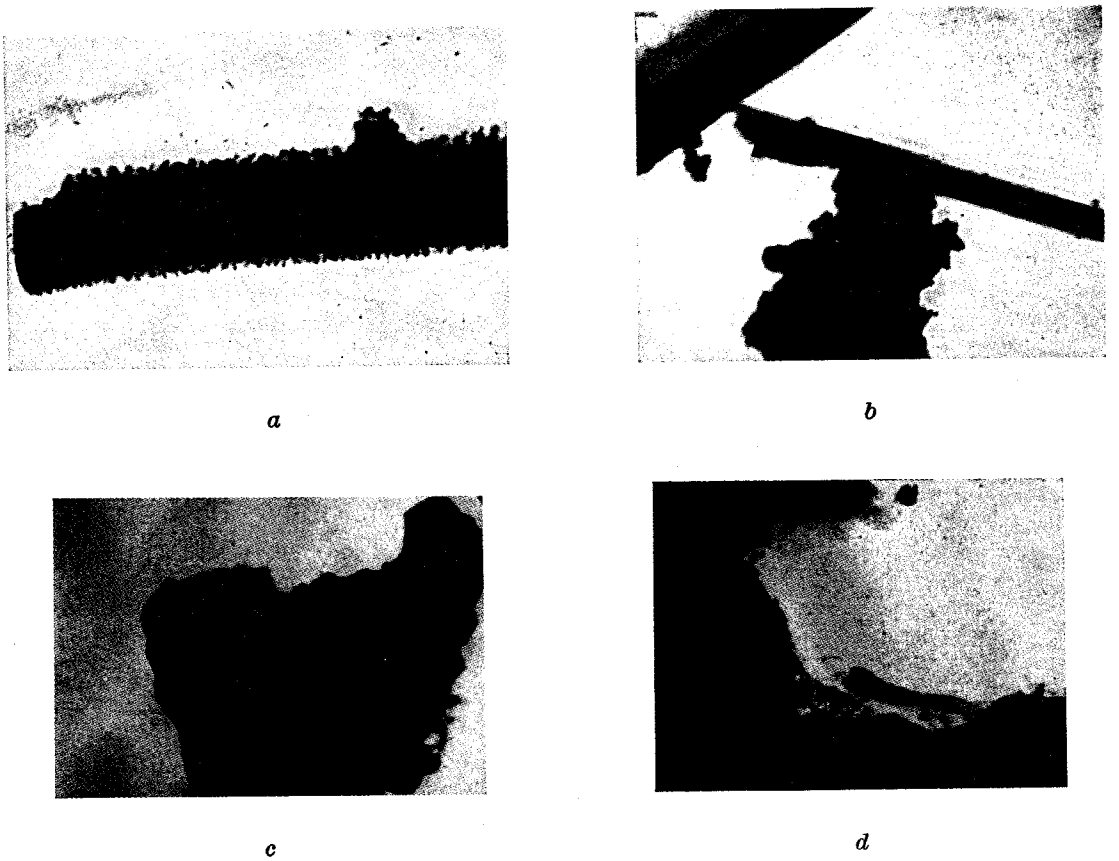


Abb. 6. *a* Hydrierender Pt-Asbest (feine Kristalle); 9,7% Pt; 43000:1. *b* Dehydrierender Pt-Asbest (Kristall-Aggregate); 37,4% Pt; 39000:1. *c* Dehydrierende Pt-Kohle, bei hoher Temperatur hergestellt (Kristall-Aggregate an der Oberfläche); 39000:1. *d* Hydrierende Pt-Kohle, bei tiefer Temperatur hergestellt (kleine wohlausgebildete Kristalle im Poren-Inneren); 39000:1. (Nach SCHOON und BEGER.)

Herstellung von Formaldehyd aus Methylalkohol wird Silber auf Kupfernetzen niedergeschlagen).

Wenn in einem solchen Fall der Träger imstande ist, mit dem Katalysator feste Lösungen zu bilden (was praktisch möglich ist), so ist der Träger mit dem Katalysator verschweißt durch Schichten aus festen Lösungen kontinuierlich veränderlicher Zusammensetzung, die sich während des Gebrauchs immer mehr homogenisieren werden.

Solche Träger, die mit dem getragenen Katalysator in Gitterbeziehungen stehen, könnte man *Gitterträger* nennen. Es ist möglich, daß in solchen Katalysatoren die aktiven Zentren sich an oberflächlichen Gitterpunkten befinden, die der Übergangszone zwischen Trägergitter und Metallgitter angehören und deshalb beträchtliche unregelmäßige Verzerrungen zeigen müssen.

Auch die Anwesenheit von Metalloxyd in Metallkatalysatoren, das durch unvollständige Reduktion des Oxyds entstanden ist, kann als ein Sonderfall von Trägerwirkung betrachtet werden. Obgleich es sich dabei um Katalysatoren großer Bedeutung für bestimmte Hydrierungsprozesse handelt, ist ihre Struktur bis jetzt kaum studiert worden.

g) Oberflächen- und Gitterstörungen.

Es ist festzuhalten, daß außer der Funktion, die einzelnen Kristallkörner zu trennen, ihr Wachstum zu verhindern und so eine große und unregelmäßige Oberfläche aufrechtzuerhalten, der Verstärker oder Träger in vielen Mischkontakten auch eine Verzerrung der Gitterkonstanten des Katalysators bewirkt. Es ist schon gezeigt worden, daß sehr kleine Kristalle ein wenig größere Gitterkonstanten haben als gut entwickelte Kristalle[1]. Gewisse Metalle, die durch Fällung aus ihren Salzlösungen mit unedleren Metallen gewonnen werden, zeigen Gitterkonstanten, die gleich oder fast gleich denen des fällenden Metalls sind[2] (Tabelle 4).

Tabelle 4. *Elektronenbeugung an Schichten aus Platin, die durch Fällung auf einer Silberfolie niedergeschlagen wurden (Gitterkonstante des Silbers: $a = 4{,}077$ Å; des Platins $a = 3{,}916$ Å).* (Nach NATTA.)

Beobachtung	Gitterkonstante Å
3 Stunden nach der Fällung	4,087
4 Stunden nach der Fällung	4,079
100 Stunden nach der Fällung	4,01
24 Stunden nach der Fällung bei gewöhnlicher Temperatur und 20 Minuten bei 90°	4,034
danach 80 Minuten bei 90°	4,038
danach 17 Stunden bei 90°	4,005

Die Gitterkonstanten werden erst nach Erhitzen oder Altern normal.

FINCH hat beobachtet, daß manche oxydischen Oberflächenschichten, die von der oberflächlichen Oxydation eines Kristalles herrühren, ein verzerrtes Gitter aufweisen, das der Struktur des Grundmetalls ähnelt[3]. Etwas ähnliches tritt wahrscheinlich bei der unvollständigen Reduktion eines Oxyds zum Metall ein. Wahrscheinlich kann überhaupt der enge Kontakt zwischen zwei verschiedenen Phasen, wie er in den Mischkontakten vorkommt, zu Störungen in der Grenzfläche und speziell zu Oberflächenstörungen des Katalysators führen.

ROGINSKI und seine Schule wurden beim Studium von Metallfilmen, die kleine Mengen von adsorbierten Gasen enthalten, direkt zu dem Schluß geführt, daß alle Katalysatoren, um aktiv zu sein, kleine Mengen von Verunreinigungen enthalten müssen, die eben die Störungen bestimmen (ROGINSKI spricht von Übersättigungen), welche für die katalytische Wirksamkeit verantwortlich sind. ROGINSKI[4] und VOLKENSTEIN[5] behaupten beide, daß auch die sogenannten Katalysatorgifte als Verstärker wirken können, wenn sie in äußerst kleiner Menge vorhanden sind. Dieser Gedanke wird, außer durch die Experimente von VOLKENSTEIN selbst, auch bestätigt durch Versuche von ZHABROVA, ROGINSKI und FOKINA[6] über die Aktivierung von Kupfer durch kleine Mengen

[1] J. E. LENNARD JONES: Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **75** (1930), 215. — G. I. FINCH, S. FORDHAM: Proc. physic. Soc. **48** (1936), 85.
[2] G. NATTA: Naturwiss. **23** (1935), 527; Gazz. chim. ital. **67** (1937), 32.
[3] G. I. FINCH, A. G. QUARREL: Proc. physic. Soc. **46** (1934), 48. — G. I. FINCH, N. WILMAN: J. chem. Soc. (London) **1934**, 751.
[4] S. Z. ROGINSKI: J. physic. Chem. URSS **15** (1941), 1, 708.
[5] F. F. VOLKENSTEIN: J. physic. Chem. URSS **24** (1950), 1068.
[6] G. M. ZHABROVA, S. Z. ROGINSKI, E. A. FOKINA: C. R. Acad. Sci. URSS **52** (1946), 313.

von Blei (0,03 bis 0,09% PbO_2) und über die Vergiftung durch größere Mengen (3% PbO_2). In derselben Richtung liegen Beobachtungen von ADKINS, RAE, DAVIS, HAGER und HOYLE[1] über die Verstärkung von Nickel durch Schwefel bei der Dehydrierung von Cycloaromaten (s. a. S. 637). Die gleiche Idee von ROGINSKI, daß die Metalle im absolut reinen Zustand keine Katalysatoren seien, ist in letzter Zeit auch von anderen Autoren geäußert oder unterstützt worden (IPATIEFF[2], HERBO[3]).

Welche Beziehung aber zwischen katalytischer Aktivität, Anwesenheit von aktiven Zentren und Gitterdeformation besteht, ist noch nicht gründlich studiert worden. Dies rührt natürlich von der Schwierigkeit her, das Wesen dieser Störungen zu beobachten, sowie von der Komplexität der Erscheinung, indem ja solche Störungen nicht gleichförmig sein können, sondern sicherlich verschieden sind, je nach der Enge der Berührung zwischen den beiden Phasen, der Anwesenheit von Gitterbaufehlern usw.

Die Röntgenuntersuchung kann im allgemeinen nichts aussagen, weil sie zu grob ist. Denn in Katalysatoren, die typische Außergitterverstärker enthalten, ändert die Anwesenheit des Verstärkers das Kristallgitter nicht oder doch nur an der Oberfläche oder an den Berührungsstellen. Das gleiche gilt im Falle der Träger. Vielleicht könnte man mit Elektronenstrahlen bessere Ergebnisse erhalten. Einen gewissen Fortschritt haben Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Fällen erbracht, wo paramagnetische Verbindungen oder Schichten vorliegen (s. oben).

Der Gedanke der Oberflächenstörungen führt indessen unmittelbar auf die Betrachtung der Wichtigkeit, die die *Enge des Kontakts* zwischen Katalysator und Verstärker für die katalytische Aktivität hat. Bei einem Außergitterverstärker hängt diese natürlich von der Herstellungsweise ab. Mischkontakte, die durch mechanische Mischung von Katalysator und Verstärker gewonnen wurden, müssen diese Erscheinung sicherlich in viel geringerem Grade zeigen als solche, die etwa durch Mitfällung hergestellt wurden.

Besondere Oberflächenstörungen und daher die Bildung besonderer Aktivzentren können bei Oberflächenreaktionen durch Adsorption oder chemischen Angriff auftreten, wenn die Verstärker imstande sind, mit der Kristalloberfläche des Katalysators zu reagieren. Dies ist z. B. der Fall bei Chromsäure auf Zinkoxyd (Methanolsynthese) oder bei Alkalicarbonaten auf Zinkoxyd (Kohlenoxydkonversion), wovon wir schon gesprochen haben.

Die Wirkung der Störungen ist bei Trägerkontakten und bei Gitterverstärkern gründlicher studiert worden. Im ersten Falle hat man die Wirkung einmolekularer Schichten des Katalysators auf dem Träger beobachtet. Im zweiten Falle hat man die katalytische Wirksamkeit mit der Gitterkonstante der festen Lösungen in Beziehung gesetzt.

Nach ADADUROW[4] übt der Träger eine deformierende und polarisierende Wirkung auf die Molekeln des Katalysators aus und verändert so seine Eigenschaften bis zur völligen Beseitigung oder Umkehr der katalytischen Wirkung. Dieser Einfluß ist um so größer, je kleiner der Atomradius und je höher die Ladung

---

[1] H. ADKINS, D. S. RAE, J. W. DAVIS, G. F. HAGER, K. HOYLE: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 381.

[2] V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, I. D. KURBATOW: J. physic. Chem. **43** (1939), 589; **44** (1940), 670. — V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON: J. physic. Chem. **45** (1941), 431, 440. — V. N. IPATIEFF: Nat. Petroleum News **32** (1940), N. 32, R 280; Science **91** (1940), 605; Chim. et Ind. **45** (1941), 103.

[3] C. HERBO, V. HAUCHARD: Bull. Soc. chim. Belgique **55** (1946), 177. — C. HERBO: J. Chim. physique **47** (1950), 454.

[4] I. J. ADADUROW: J. physic. Chem. URSS **6** (1935), 206.

des Trägerions und je größer der Atomradius und je kleiner die Ladung des Katalysatorions ist.

Dieser Autor hat seine Hypothese an verschiedenen Reaktionen geprüft, z. B. an der Zersetzung von Ameisensäure an auf Birkenkohle niedergeschlagenem PbO[1] oder an der Dehydrierung von Alkohol an Zinkoxyd[2]. Er beobachtete, daß die Reaktion anders verläuft, wenn der Katalysator in sehr dünner Schicht niedergeschlagen ist, als wenn er in dicker Schicht vorliegt.

Indessen könnte diese Wirkung des Trägers auch von einer *Orientierung* der Kristalle oder der unimolekularen Schichten des Zink- oder Bleioxyds herrühren. Es könnten die Metallatome auf den Träger zu und die Sauerstoffatome nach außen gerichtet sein; in einem solchen Fall würde die Verschiedenheit der Wirkung nach der Hypothese von EUCKEN und WICKE[3] darauf beruhen, daß, wie schon erwähnt (S. 417), in den Oxyden die Ionen O^{--} eine andere katalytische Wirkung haben als die Metallionen. Mit solchen Versuchen und anderen über sehr dünne Katalysatorschichten werden wir uns weiter unten (S. 646) in dem Abschnitt über Trägerkontakte noch zu beschäftigen haben.

Eine andere Sonderwirkung wurde von SELWOOD[4] durch das Studium der magnetischen Eigenschaften zusammen mit chemischen Untersuchungen ans Licht gebracht. Auch mit seinen Katalysatoren werden wir uns später bei den Trägerkontakten befassen. Es handelt sich um eine *Änderung der Wertigkeit* in einem Oxyd eines Metalls veränderlicher Wertigkeit, wenn es auf einem anderen aufgetragen ist: In sehr dünner Schicht hat das aufgetragene Oxyd die Neigung, die Wertigkeit des Trägers anzunehmen. Zum Beispiel Eisen, das als Oxyd auf TiO_2 aufgetragen ist, hat die Neigung, vierwertig zu werden, während Nickel, wieder als Oxyd, auf Aluminiumoxyd die Neigung hat, dreiwertig zu werden. Außerdem haben Messungen der magnetischen Suszeptibilität auch in anderen Fällen Störungserscheinungen beobachten lassen, z. B. in Schichten von Cr_2O_3 oder Mn_2O_3 auf Aluminiumoxyd (s. S. 646 und 696).

Viel leichter zu studieren sind die Deformationen infolge Anwesenheit eines Verstärkers in *fester Lösung* (Gitterstörung). Wenn Katalysator und Verstärker isomorph sind, so ist die Gitterverzerrung des Katalysators proportional dem molaren Prozentsatz des Verstärkers und der Differenz zwischen den beiden Gitterkonstanten.

Wie die Röntgenuntersuchung gezeigt hat, führt die steigende Einführung von statistisch verteilten Atomen oder Molekeln mit größeren oder kleineren Abmessungen als die, die das ersetzte Atom hat, zu einer Gitterdeformation, die regelmäßig zunimmt, solange man die mittlere Größe der Elementarzelle im ganzen Kristall betrachtet. Wenn wir aber nicht den ganzen Kristall betrachten, sondern die einzelnen Gitterpunkte, an denen die Substitution stattgefunden hat, so müssen wir zugeben, daß dort um so beträchtlichere Verzerrungen auftreten, je größer die Differenz zwischen den Atomdimensionen des Substituenten und des ersetzten Atoms ist.

Die Gesetze, die die Möglichkeit eines Ersatzes irgendwelcher Atome oder Ionen in isomorphen Gittern durch andere regeln, werden später diskutiert, wenn wir das Problem der Katalysatoren mit fest gelöstem Verstärker genauer besprechen. Hier ist zu betonen, daß die Zunahme des Aktivatorgehalts im

---

[1] I. J. ADADUROW: J. physic. Chem. URSS 5 (1934), 1139.

[2] I. J. ADADUROW, P. J. KRAINI: J. physic. Chem. URSS 5 (1934), 1132.

[3] A. EUCKEN: Naturwiss. 34 (1947), 374; 36 (1949), 48, 74. — E. WICKE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53 (1949), 279. — A. EUCKEN, K. HEUER: Z. physik. Chem. 196 (1949), 280.

[4] P. W. SELWOOD: Advances in Catalysis, Vol. III. New York, 1952.

Katalysator immer die Gitterstörungen und deshalb erst recht die katalytische Aktivität erhöht.

Der größte Teil der Arbeiten in diesem Gebiet ist an Metall-Legierungen ausgeführt worden, insbesondere von Rienäcker und von Schwab[1], auf deren Arbeiten wir später ausführlich zurückkommen.

Da es sich aber fast immer um Fälle von Wechselverstärkung handelt, so ist es hier schwierig, die Wirkung der Gitterstörungen zu trennen von der Wirkung der Überlagerung der katalytischen Aktivität der beiden beteiligten Metalle und auch von der Stabilisierung des Kristallgefüges durch das höher schmelzende Metall. Übrigens können hier ja auch die besonders gearteten Bindungskräfte des metallischen Zustands und die Elektronenstruktur der Metalle von Einfluß sein.

Die Hypothese solcher Gitterstörungen ist durch die Versuche von Ipatieff und Corson[2] über die Benzolhydrierung an Kupfer bestätigt worden. Er hat gezeigt, daß, während spektralreines Kupfer Benzol nicht hydriert, der Zusatz von 0,01% Nickel genügt, um plötzlich eine beträchtliche Aktivität hervorzubringen. Es handelt sich auf jeden Fall immer um eine Wechselwirkung und einen Wechselverstärker insofern, als das im Kupfer gelöste Nickelatom zu Gitterstörungen führt und diese die katalytische Wirksamkeit entweder der umliegenden Kupferatome oder auch des Nickelatoms erhöhen (s. Abb. 7). Es kann ja nicht

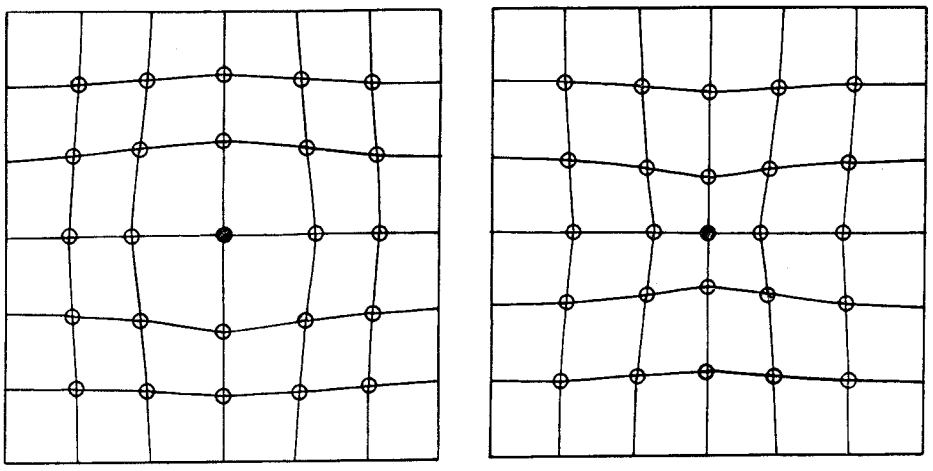


Abb. 7. Gitterstörung durch Einlagerung zu großer (links) oder zu kleiner (rechts) Fremdatome.

bezweifelt werden, daß Nickel tatsächlich hydrierende Eigenschaften besitzt, und auch Kupfer, wenn es auch im spektralreinen Zustand ganz oder fast inaktiv ist, kann ja hydrierende Eigenschaften erwerben, wenn es mit auch nur 1% Cr_2O_3 verstärkt wird, das seinerseits bei tieferer Temperatur keine hydrierende Wirkung zeigt.

Andererseits ist die aktivierende Wirkung von Gitterstörungen in festen Lösungen zwischen Metalloxyden besonders von Eckell[3] an der Oxydation

[1] S. z. B. die zusammenfassenden Arbeiten von G. Rienäcker in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941), 805, und von G.-M. Schwab in Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949).

[2] V. N. Ipatieff, B. B. Corson, I. D. Kurbatow: J. physic. Chem. **43** (1939), 589; **44** (1940), 670. — V. N. Ipatieff, B. B. Corson: J. physic. Chem. **45** (1941), 431, 440. — V. N. Ipatieff: Nat. Petroleum News **32** (1940), N. 32, R 280; Science **91** (1940), 605; Chim. et Ind. **45** (1941), 103.

[3] J. Eckell: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 918; **39** (1933), 807, 855.

von Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd über festen Lösungen Fe_2O_3-Al_2O_3 gezeigt worden. In diesem Falle wirkt sicherlich nur das Eisen(III)oxyd als Katalysator wegen der Leichtigkeit, mit der Ferriionen in Ferroionen übergehen und umgekehrt. Außer einer Veränderung der Gesamtaktivität wegen Zunahme der katalytischen Oberfläche (was sich in der Integrationskonstanten der ARRHENIUSschen Gleichung ausdrückt), bewirkt der Eintritt des Aluminiumoxyds in das Gitter des Eisenoxyds eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Diese Herabsetzung ist der Änderung der Gitterkonstanten der festen Lösungen genau proportional. In der Mischungslücke bleibt dagegen die Aktivierungsenergie konstant. Dieser Effekt scheint durchaus vernünftig zu sein, da ja, wie wir sahen, die Einführung eines Ions in fester Lösung in eine isomorphe Verbindung eine Gitterdeformation hervorbringt, die der gelösten Menge proportional ist.

Indessen konnten diese Resultate von ECKELL über das Gemisch Al_2O_3-Fe_2O_3 nicht bestätigt werden[1]. So kann man auch nach den Ergebnissen von RIENÄCKER über Metalle[2] und andere Oxydgemische[3] immer annehmen, wenigstens in groben Zügen, daß die Einführung eines Verstärkers in fester Lösung zu einer Verminderung der Aktivierungsenergie führen kann. Wir werden im folgenden Kapitel ausführlicher über die wahrscheinliche Beziehung zwischen solchen Gitterstörungen und der Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion sprechen.

Schließlich wäre es sehr interessant, zu sehen, wie eine solche auf Gitterstörungen beruhende aktivierende Wirkung sich bei Veränderung der Größe und Ladung des störenden Ions oder Atoms verglichen mit denen des Katalysatorgitters verändert. In diesem Sinne sind jedoch noch keine verläßlichen Versuche ausgeführt worden.

4. Adsorption und Aktivierungsenergie bei Mischkatalysatoren.

Im vorigen Kapitel haben wir gesehen, wie es die Röntgenuntersuchung erlaubt, die Kristallstruktur und die Größe der verschiedenen Kristalle zu studieren, in gewissen Fällen das Wesen der Gitterstörungen zu bestimmen und qualitative und näherungsweise quantitative Aussagen über die aktive Oberfläche des Katalysators zu machen. Für diese letzteren Untersuchungen, die sich auf die letzten Punkte am Beginn des vorigen Kapitels beziehen, sind Adsorptionsmessungen und kinetische Messungen der katalytischen Erscheinungen eine wertvolle Hilfe.

Die *Adsorptionsmessungen* erlauben nämlich, sich eine Vorstellung zu bilden und in manchen Fällen auch zu genauen Bestimmungen zu gelangen über die Ausdehnung der Katalysatoroberflächen und darüber hinaus auch die Zahl und Art der aktiven Zentren zu untersuchen, wobei die letztere als eine Funktion der bei Adsorption einer Molekel entwickelbaren Energie angesehen wird. Adsorptionsmessungen gestatten ferner die Adsorptionskapazität gegenüber verschiedenen Gasen zu bestimmen und sie zuweilen auch mit der katalytischen Kapazität und der Spezifitätscharakteristik des Kontakts in Beziehung zu setzen.

Adsorptionsmessungen erfordern jedoch eine schwierig zu handhabende Apparatur und obendrein noch besondere Sorgfalt, um grobe Meßfehler zu

---

[1] G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **258** (1949), 280.

[2] G. RIENÄCKER: Siehe die zusammenfassende Arbeit in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941), 805.

[3] G. RIENÄCKER, M. BIRCKENSTAEDT, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **262** (1950), 81. — G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **258** (1949), 280.

vermeiden; sie bieten aber im ganzen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, weshalb die Zahl der auf diesem Gebiet ausgeführten Versuche ganz beträchtlich ist.

Bei den *kinetischen Messungen* ist es durchaus nicht so. Während sie nur eine mäßige experimentelle Schwierigkeit aufweisen, stoßen sie auf eine prinzipielle Schwierigkeit: die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die für homogene Reaktionen meist leicht berechnet werden kann, für heterogen katalysierte Reaktionen aber durchaus nicht so einfach ist. Diese Reaktionen verlaufen selten nach einem einfachen kinetischen Gesetz wegen der Adsorptions- und Diffusionserscheinungen, die die scheinbare Ordnung der Reaktion verändern können und den kinetischen Ablauf verwickelt machen.

Abgesehen von solchen Schwierigkeiten können jedoch auch die kinetischen Messungen wichtige Daten über die Struktur des Katalysators liefern. Die Bestimmung der beiden Konstanten einer Reaktion nach ARRHENIUS

$$\ln k = \ln B - \frac{q}{RT}$$

erlaubt es, sich eine Vorstellung von der Energie der aktiven Zentren und von der Ausdehnung der Oberfläche zu bilden. (Es bedeuten k die Geschwindigkeitskonstante, B den Häufigkeitsfaktor, q die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.) Diese Energie wird durch den Wert von q gegeben, der als die mittlere Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion zu deuten ist. Die Ausdehnung der Oberfläche ist proportional der sogenannten Aktivitätskonstanten, die den Maximalwert der Geschwindigkeitskonstanten bei unendlicher Temperatur darstellt. (Vgl. hierzu SCHWAB und SCHULTES sowie BALANDIN[1].)

Wir werden beim Studium der Mischkontakte besser erkennen, wie diese Methoden zu interessanten Resultaten geführt haben.

a) Adsorption bei Mischkatalysatoren.

Wie bei Einstoffkontakten, so ist auch bei Mischkatalysatoren die katalytische Aktivität eine Funktion der Entwicklung der aktiven Oberfläche, von der, wie gesagt, auch die Adsorption abhängt. In vielen Fällen wirkt die Anwesenheit von Verstärkern steigernd auf die Adsorptionsfähigkeit der Katalysatoren. Außerdem ist sie wegen der Veränderung des Zustandes der Oberfläche auch von Einfluß auf die Adsorptions*geschwindigkeit*, die hinwiederum die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend beeinflußt, und auch auf die Adsorptions*wärme*.

In katalytischer Hinsicht ist die Chemisorption besonders zu beachten, da sie sich von der von VAN DER WAALSschen Kräften verursachten physikalischen Adsorption unterscheidet.

Vom historischen Standpunkt aus haben sich die ersten Beobachtungen auf die Messung der Adsorptions*kapazität* beschränkt, und erst später ist die Wichtigkeit der beiden anderen Faktoren erkannt worden.

Schon 1899 hatte BAXTER[2] beobachtet, daß die reduzierten Metalle Nickel und Kobalt, die man gewöhnlich als „chemisch rein" betrachtet, mehr Wasserstoff adsorbierten als die als „atomgewichtsrein" bezeichneten, und daß diese Wasserstoffadsorption mit der katalytischen Hydrierungsaktivität in Beziehung stand. BAXTER schloß, daß ein Metall, wenn es z. B. Siliciumdioxyd enthält, weniger kompakt anfällt, als wenn man es durch dieselbe Methode aus einem atom-

[1] G.-M. SCHWAB, H. SCHULTES: Z. physik. Chem., Abt. B **25** (1934), 411; **9** (1930), 265. — A. A. BALANDIN: Z. physik. Chem., Abt. B **29** (1932), 451.

[2] G. P. BAXTER: J. Amer. chem. Soc. **22** (1899), 351.

gewichtsreinen Oxyd herstellt. Mit anderen Worten sintert das reine Metall rascher als das durch Reduktion eines Oxyds mit gewissen Verunreinigungen erhaltene. Ferner erhöhen nicht alle Verunreinigungen die adsorbierte Wasserstoffmenge, z. B. nimmt aus dem Bromid reduziertes Kobalt keinen Wasserstoff auf, und die Gegenwart von Natriumbromid ist auf die Adsorption ohne Einfluß.

In einigen Fällen steigert der Zusatz eines Verstärkers das Adsorptionsvermögen des Katalysators in gleichem Maße für alle Reaktionsteilnehmer. Dies ist besonders zu beobachten, wenn der Verstärker allein keine besondere Adsorption und besonders keine aktivierte Adsorption zeigt.

In anderen Fällen aber steigert der Zusatz eines Verstärkers das Adsorptionsvermögen nur in bezug auf einen bestimmten Reaktionsteilnehmer. Zum Beispiel vermehrt, wie wir noch genauer sehen werden, ein Zusatz von Kalium oder von Molybdän zu Eisenkatalysatoren die Stickstoffadsorption bei der Ammoniaksynthese. Manchmal begünstigen die Verstärker sogar die Adsorption eines Reaktionsproduktes, z. B. vermehrt ein Zusatz von Kaliumcarbonat zu Zinkoxyd die Adsorption von Kohlensäureanhydrid bei der Konversion von Kohlenmonoxyd mit Wasserdampf.

Bei einer gegebenen Art von verstärkten Katalysatoren steigen meistens katalytische Aktivität und Oberfläche (oder Adsorptionsvermögen) *parallel*. Dies ist in verschiedenen Fällen an Katalysatoren gezeigt worden, die durch Erwärmen oder durch den Gebrauch mehr oder weniger erschöpft waren, z. B. von OWEN[1] für den Katalysator Al_2O_3-Cr_2O_3 (Abb. 8), von SCHWAB und ZORN[2] und von SMITH, BEDOIT und FUZEK[3] für RANEY-Nickel (s. S. 550).

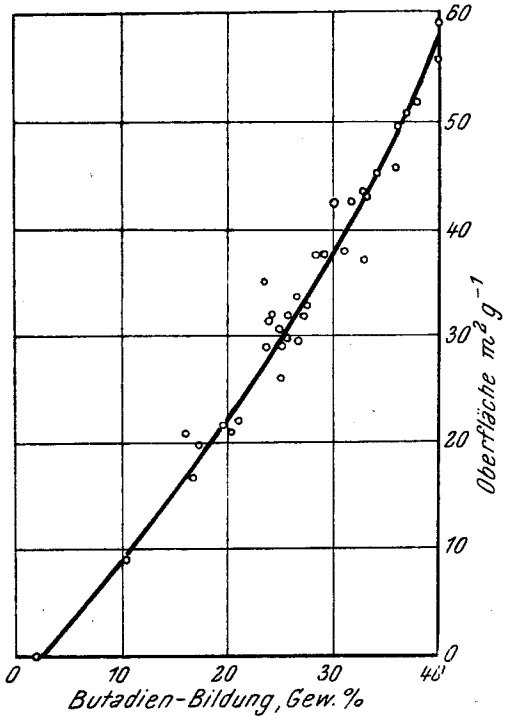


Abb. 8. Beziehung zwischen Oberfläche und Wirksamkeit bei einem Al_2O_3-Cr_2O_3-Katalysator. (Nach OWEN[1].)

Übrigens scheint es, daß in einem binären System Katalysator-Verstärker bei der Zusammensetzung maximaler katalytischer Aktivität auch das Adsorptionsmaximum liegt. Zum mindesten fanden dies TANIDA[4] für Katalysatoren Ni-Mo und LUYTEN und DE VLIEGHERE[5] für die Katalysatoren Cr_2O_3-ZnO, Cr_2O_3-ThO_2 und Cr_2O_3-Al_2O_3 und endlich GRIFFITH und HILL[6] für Katalysatoren aus Molybdänoxyd mit verschiedenen Verstärkern.

Indessen verlaufen die Änderungen der Aktivität als Funktion der Zusammensetzung oft nicht wirklich parallel zu der Zunahme der Adsorption; insbesondere, wenn man von dem unverstärkten Katalysator zu dem verstärkten übergeht, beobachtet man bisweilen Zunahmen der katalytischen Aktivität, die bis 50mal *größer* sind als die des Adsorptionsvermögens.

---

[1] J. R. OWEN: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 2559.
[2] G.-M. SCHWAB, H. ZORN: Z. physik. Chem. **32** (1936), 169.
[3] H. A. SMITH, W. C. BEDOIT, J. F. FUZEK: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 3769.
[4] S. TANIDA: Bull. chem. Soc. Japan **18** (1943), 30.
[5] L. LUYTEN, F. DE VLIEGHERE: Naturwetensch. Tijdschr. **24** (1942), 79.
[6] R. H. GRIFFITH, S. G. HILL: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **148** (1935), 194.

Diese Tatsache hatte schon Benton bei seinen Untersuchungen über Hopcalit[1] bemerkt, eine Mischung von MnO_2 und CuO, die bei Zimmertemperatur die Verbrennung des Kohlenmonoxyds zu katalysieren vermag. Das Adsorptionsvermögen der reinen Komponenten und des Mischkatalysators ist wie folgt:

	Adsorptionsvermögen:
Kupferoxyd	1,66
Mangandioxyd	1,90
Hopcalit	4,42

Es ist also für den Mischkatalysator zwei- bis dreimal so groß als für die reinen Komponenten, die katalytische Aktivität ist aber ganz gewaltig überlegen.

Gründliche Studien über die Zunahme der Adsorption beim Mischen von Katalysatoren wurden von Taylor und seinen Mitarbeitern ausgeführt. Taylor und Russel[2] haben die Wasserstoffadsorption von reinem und von mit Thoriumoxyd verstärktem Nickel gemessen und konnten zeigen, daß der verstärkte Katalysator aktiver war als der reine, daß aber die Zunahme der katalytischen Aktivität derjenigen der Adsorption nicht proportional war.

Demnach hat die Oberfläche eher eine plötzliche qualitative statt einer quantitativen Änderung erfahren; einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um das Zehnfache gegenüber dem unverstärkten Katalysator steht eine Zunahme der Oberfläche von nur 20% gegenüber (gemessen an der Adsorption von CO_2 sowie von H_2).

Dies beweist, daß nicht die ganze adsorbierende Oberfläche katalytisch aktiv ist und daß sie im Falle einer Verstärkung nicht nur in ihrer Größe verbessert wird, sondern auch durch Synergie.

Analoge Resultate wurden erzielt an den Katalysatoren: Cu-MgO[3], ZnO-Cr_2O_3 und MnO-Cr_2O_3[4], Cu-ThO_2[5], Fe-Al_2O_3[6], Fe-Mo-Al_2O_3[7].

Dieses äußerst wichtige Ergebnis ist auch auf anderem Wege bestätigt worden, so z. B. durch Messung der Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion[8] oder Messung der Vergiftung mit Sauerstoff oder Wasserdampf[9]. Aber in einigen Sonderfällen hat man keine Vermehrung, sondern sogar eine *Verkleinerung* der Oberfläche gefunden, wie z. B. in den Dreistoffkatalysatoren Fe-Al_2O_3-K_2O [10], die wir später behandeln werden. Dieser Fall tritt bei Oberflächenverstärkern häufig auf, indem diese im allgemeinen nicht die spezifische Oberfläche, sondern die Wirksamkeit des Katalysators erhöhen.

Auch Griffith und Hill[11] finden an mit Kieselsäure verstärkten Molybdän-Katalysatoren, daß der Zusatz steigender Mengen des Verstärkers die Zahl der aktiven Zentren vermindert, jedoch die Wirksamkeit erhöht. Der Unterschied zwischen der katalytisch wirksamen und der gesamten Oberfläche ist besonders

---

[1] F. Benton: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 887.
[2] H. S. Taylor, W. W. Russel: J. physic. Chem. **29** (1925), 1325.
[3] J. F. Levis, H. S. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 877.
[4] W. E. Garner, F. E. T. Kingman: Trans. Faraday Soc. **27** (1931), 322. — J. Howard, H. S. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 2259. — J. Turkevich, H. S. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 2254. — H. S. Taylor, A. T. Williamson: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 2168.
[5] W. W. Russel, O. C. Bacon: J. Amer. chem. Soc. **54** (1922), 54.
[6] P. H. Emmett, S. Brunauer: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 1553.
[7] W. A. Roiter, S. S. Gauchmann, M. G. Lepersson: J. physic. Chem. URSS **7** (1936), 120.
[8] C. H. Kunsman: Science **65** (1927), 527.
[9] J. A. Almquist: J. Amer. chem. Soc. **48** (1926), 2820.
[10] K. S. Lowa, S. Brunauer: J. Amer. chem. Soc. **64** (1942), 745.
[11] R. H. Griffith, S. G. Hill: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **148** (1935), 194.

von HERBO und HAUCHARD[1] gezeigt worden. Sie konnten aus kinetischen Messungen die Zahl der aktiven Zentren berechnen und sie mit der Gesamtoberfläche in Vergleich setzen. Während ein Katalysator gewöhnlich eine Oberfläche von der Größenordnung von mindestens einigen Quadratmetern je Gramm hat, ergibt sich die katalytisch wirksame Oberfläche in der Größenordnung 0,1 cm^2/g.

Es ist interessant zu vermerken, daß in verstärkten Katalysatoren auch die Geschwindigkeit der Adsorption erhöht ist. TAYLOR und WILLIAMSON[2] fanden z. B. an dem Katalysator $MnO\text{-}Cr_2O_3$ bei 450° C die Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs 750mal größer als am reinen MnO.

Es scheint auch, als ob die Adsorptions*geschwindigkeit* der katalytischen Aktivität des Kontakts parallel geht (Hinweise hierfür gibt $Fe\text{-}Mo\text{-}Al_2O_3$)[3]. Es scheint sogar, daß eine solche Zunahme der adsorbierten Menge, verglichen mit der an den Komponenten (wenigstens in gewissen Fällen), sich auch schon durch bloße mechanische Mischung erreichen läßt. So etwas fand STARKE[4] bei Adsorptionsversuchen mit radioaktivem Bleinitrat an den Mischungen $ZnO\text{-}Fe_2O_3$ und $ZnO\text{-}Cr_2O_3$, aber nicht an $CuO\text{-}ZnO$ und $Fe_2O_3\text{-}Cr_2O_3$; nach ihm soll das Adsorptionsmaximum bei Gehalten von 72% Fe_2O_3 bzw. 88% Cr_2O_3 auftreten.

Diese Versuche stehen im Gegensatz zu denen von JANDER und seinen Mitarbeitern[5] sowie von HÜTTIG und seinen Mitarbeitern[6] über die Adsorption von organischen Farbstoffen. Sie finden bei einfacher mechanischer Mischung von zwei Stoffen immer eine Verminderung der adsorbierten Farbstoffmenge. Indessen ist diese Art von Adsorption wenig geeignet, um die aktive Oberfläche von Katalysatoren zu prüfen. Die zu adsorbierende Molekel hat eine beachtliche Größe, sie ist von besonderer Natur und endlich wird ein Katalysator doch immer sicherere und der Wirklichkeit mehr entsprechende Ergebnisse liefern, wenn man ihn dieselben Stoffe adsorbieren läßt, die auch bei der Katalyse vorkommen.

Gleichzeitig mit der Zunahme der adsorbierten Gasmenge in Anwesenheit eines Verstärkers beobachtet man eine *Herabsetzung der Aktivierungsenergie* für die Adsorption. Man sieht das z. B. deutlich an den Daten von HOWARD und TAYLOR[7] über Versuche mit Wasserstoff bei 194,5° K und 1 atm in Tabelle 5.

Tabelle 5. *Aktivierungsenergie der physikalischen Adsorption von Wasserstoff bei 194,5° K und 1 atm* (Nach TAYLOR und HOWARD.)

Katalysator	ZnO	Cr_2O_3	$ZnO+Cr_2O_3$	MnO	$MnO+Cr_2O_3$
Adsorbierte Menge cm^3/g	0,2	0,7	0,6	0,1	0,5
Aktivierungsenergie (kcal)	11	19	1	20	6

[1] C. HERBO, V. HAUCHARD: Bull. Soc. chim. Belgique **55** (1946), 177. — C. HERBO: J. Chim. physique **47** (1950), 454.
[2] H. S. TAYLOR, A. T. WILLIAMSON: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 2168.
[3] S. S. GAUCHMANN, W. A. ROITER: J. physic. Chem. URSS **11** (1938), 569.
[4] K. STARKE: Z. physik. Chem., Abt. B **37** (1937), 81.
[5] W. JANDER, K. F. WEITENDORFF: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 435. — W. JANDER: Angew. Chem. **49** (1936), 879. — W. JANDER, H. HERRMANN: Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 225.
[6] G. F. HÜTTIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 527; Angew. Chem. **49** (1936), 882.
[7] J. HOWARD, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 2259.

Die isostere Aktivierungsenergie ist hier in kcal je adsorbiertes Mol gegeben und bezieht sich auf eine Adsorptionsdichte von 0,2 cm^3 je g Katalysator.

Dieses Resultat bestätigt völlig das oben Gesagte, daß der Zusatz des Verstärkers nicht nur die Ausdehnung der Oberfläche des Katalysators verändert, sondern auch ihre Eigenschaften. Wegen der tiefen Temperatur der Taylorschen Versuche muß man allerdings daran festhalten, daß es sich um physikalische Adsorption handelt. Es ist aber bekannt, daß für die katalytische Aktivität des Zinkoxyds die aktivierte oder chemische Adsorption viel wichtiger ist, die erst bei höheren Temperaturen einsetzt und nicht notwendig mit der physikalischen Adsorption zusammenhängt.

Spätere Versuche von Natta und Agliardi[1] über die Adsorption von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Zinkoxyd mit und ohne Verstärkung durch Tränken mit kleinen Mengen Chromsäure und Reduktion haben gezeigt, daß auch bei der aktivierten Adsorption in Gegenwart von Cr_2O_3 eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie der Adsorption stattfindet.

Diese Bestimmung der Aktivierungsenergie ist ein Maß für die Leichtigkeit und für die Geschwindigkeit der Adsorption und somit, falls die Messungen bei derselben Temperatur durchgeführt werden wie die Katalyse, ein Maß der Geschwindigkeit der ersten Phase der katalysierten Reaktion. Demgegenüber gibt die Bestimmung der Adsorptionswärme einen Begriff von dem Wesen der Bindung zwischen Katalysator und adsorbierter Molekel (oder Atom) und daher von der Leichtigkeit, mit der die Reaktion vor sich gehen kann.

Über die Adsorptionswärme gibt es indessen nicht viele Messungen und besonders nicht hinsichtlich des Einflusses eines Verstärkers. Taylor[2] hat darauf hingewiesen, daß die Adsorptionswärme von Wasserstoff an reinem Zinkoxyd gleich der von Garner und Kingman[3] an dem Katalysator $ZnO-Cr_2O_3$ gemessenen ist. Das bedeutet, daß auch in dem Mischkatalysator der Wasserstoff vorwiegend vom Zinkoxyd adsorbiert wird. Nach Taylor und Mitarbeitern[4] äußert sich die Anwesenheit von aktivierenden Verstärkern in einer Änderung der Kurve der Adsorptionswärme als Funktion der adsorbierten Menge, und zwar verschiebt sie das Gebiet maximaler Adsorptionswärme gegen größere adsorbierte Mengen. Wenn man von dem ersten, aufsteigenden Teil der Kurve absieht, der nach Schwab und Brennecke[5] durch die Meßmethode vorgetäuscht ist, so muß man schließen, daß der Zusatz des Verstärkers die Adsorption mit hoher Bindungsenergie vermehrt.

Weil aber auch nicht verstärkte Katalysatoren die gleiche Kurvenform bei der Adsorption zeigen, wenn auch weniger hervorstechend, so kann man doch nicht ohne weiteres annehmen, daß die Anwesenheit des Verstärkers die wesentliche Ursache für diese Art von aktivierter Adsorption sei. Die Tatsache, daß die Verstärker diesen Effekt vergrößern, kann auch daher kommen, daß sie die Bildung und Erhaltung einer riesigen Katalysatoroberfläche ermöglichen und deshalb logischerweise auch den Teil der Oberfläche vergrößern, der zu dieser bestimmten Art von Adsorption befähigt ist.

Die bisherigen Fälle bezogen sich im allgemeinen auf Mischkontakte mit

---

[1] G. Natta, A. Agliardi: Unveröffentlichte Arbeit.

[2] H. S. Taylor: Nature **128** (1931), 636.

[3] W. E. Garner, F. E. T. Kingman: Nature **126** (1930), 352.

[4] H. S. Taylor, G. Kistiakowsky, W. Flosdorf: J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 2200. — H. S. Taylor, G. Kistiakowsky: Z. physik. Chem. **125** (1927), 341. — W. Flosdorf, G. Kistiakowsky: J. physic. Chem. **34** (1930), 1907. — C. F. Fryling: J. physic. Chem. **30** (1926), 818.

[5] G.-M. Schwab, W. Brennecke: Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931), 907; Abt. B **16** (1932), 19.

Außergitterverstärkern. Im Falle eines Wechselverstärkers kann außer der Adsorption durch den Hauptkatalysator auch noch die durch den Verstärker selbst ins Spiel kommen. Es gibt indessen bisher nur wenig Daten über die Beziehungen zwischen Adsorption und katalytischen Eigenschaften bei solchen Kontakten. Ein besonderer Fall ist der, daß die Adsorptionsfähigkeit sich zwischen Katalysator und Verstärker so verteilt, daß der Katalysator bevorzugt die Molekeln eines Reaktionsteilnehmers adsorbiert und der Verstärker die eines anderen.

Zum Beispiel bemerkt man, daß bei der Ammoniaksynthese mit Eisenkatalysatoren Wasserstoff viel stärker adsorbiert wird als Stickstoff und sogar viel stärker, als dem stöchiometrischen Verhältnis für die Reaktion entspräche. In einem Mischkatalysator müßte man daher durch Einführung eines Metalles, das leicht ein Nitrid bildet, zum Beispiel Molybdän, ein günstigeres Verhältnis zwischen adsorbiertem Wasserstoff und Stickstoff erreichen können. Dasselbe soll nach BURK[1] bei der Ammoniakzersetzung an Platin-Wolfram-Mischkatalysatoren eintreten.

BANCROFT[2] nimmt sogar an, daß eine der Komponenten eines aktiven Katalysators einen Reaktionsteilnehmer und der Verstärker den anderen aktiviere. Wie RIDEAL und TAYLOR[3] zeigen, läßt sich aber diese Hypothese nicht experimentell bestätigen. Immerhin wird sie von HERBO[4] immer noch stark gestützt, der darauf besteht, daß die aktiven Zentren des Katalysators der Grenzfläche der beiden Phasen Katalysator und Verstärker angehören.

Auch im Fall von Trägerkatalysatoren hat man die Hypothese aufgestellt, daß die Adsorption gewisser Stoffe durch den Träger die Katalyse begünstigen könne. So hat BEEBE[5] beobachtet, daß Magnesiumsulfat sowie Asbest ein beträchtliches Adsorptionsvermögen für SO_2 haben, und er glaubt, die Tatsache, daß diese beiden Stoffe gute Träger für Platin bei der SO_3-Synthese sind, hierauf zurückführen zu dürfen.

Bei Versuchen, Fumarsäure und Maleinsäure mit verschiedenen Palladiumkatalysatoren auf verschiedenen Trägern zu hydrieren, haben SABALITSCHKA und MOSES[6] beobachtet, daß die Wirksamkeit des Katalysators der vom Träger adsorbierten Menge zu hydrierender Substanz parallel geht. Wir werden später in dem Kapitel über Träger noch mehr solche Befunde, z. B. die von SCHUSTER und DOHSE[7], behandeln. KÄLBERER und SCHUSTER[8] haben bei der Äthylenhydrierung mit Metallen auf Kohle eine recht niedrige Aktivierungsenergie gefunden, die sie der Adsorption des Äthylens an dem Träger zuschreiben.

Alle diese Hypothesen sind jedoch nicht frei von Einwänden, die, wie wir sehen werden, sie wenig wahrscheinlich erscheinen lassen. Man darf auch nicht vergessen, daß der Träger im wesentlichen eine andere wichtige Funktion entfaltet, nämlich die, den Dispersionsgrad und damit die katalytische Aktivität des Hauptkontaktstoffs zu vermehren. Es ist deshalb schwer zu entscheiden, ob nicht dieser Faktor den wesentlichen Einfluß hat und nicht die Adsorptionswirkung des

---

[1] R. BURK: Proc. nat. Acad. Sci. USA 14 (1928), 601.
[2] W. D. BANCROFT: First Report, Committee on Contact Catalysis, S. 16 (1922).
[3] E. K. RIDEAL, H. S. TAYLOR: Catalysis in Theory and Practice, S. 109. London, 1926.
[4] C. HERBO: J. Chim. physique 47 (1950), 454.
[5] R. A. BEEBE: Dissertation Princeton University 1924, zitiert in E. K. RIDEAL, H. S. TAYLOR: Catalysis in Theory and Practice, S. 122. London, 1926.
[6] TH. SABALITSCHKA, W. MOSES: Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927), 786.
[7] C. SCHUSTER: Z. physik. Chem., Abt. B 14 (1931), 249.
[8] H. DOHSE, W. KÄLBERER, C. SCHUSTER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36 (1930), 677.

Trägers. Diese kann vielleicht wichtig werden bei Stoffen mit großem Molekularvolumen (z. B. organischen Molekeln), wo die katalytische Reaktion nur einen Teil der Molekel ergreift (z. B. einen Substituenten in einer aromatischen Verbindung).

Zuweilen äußert sich die Wirkung des Trägers in einem anderen Sinne insofern, als er ja meistens eine recht poröse Substanz ist, die nur hochmolekularen Stoffen gegenüber adsorptionsfähig ist. Zum Beispiel werden Kohle, Kieselgur, Bleicherden usw. häufig als Träger benutzt, besitzen aber nur ein recht geringes Adsorptionsvermögen für Gase. Trotzdem kann man mit ihnen Flüssigkeiten entfärben, weil sie die hochmolekularen Verunreinigungen vorzugsweise adsorbieren. Nach gewissen Forschern[1] sollen solche Träger in einem Katalysator die Aufgabe erfüllen, die Verunreinigungen zu adsorbieren, die sich als Nebenprodukte bilden, und sollen so die Vergiftung des Katalysators verhindern. So soll z. B. bei der Benzinsynthese nach FISCHER und TROPSCH der Träger (im allgemeinen Kieselgur) das gebildete höher molekulare Paraffin adsorbieren und festhalten und so das katalysierende Metall wenigstens eine Zeitlang rein und wirkungsfähig erhalten.

Bei der Hydrierung flüssiger Brennstoffe soll der Träger die asphalt- und bitumenartigen, schwer reduzierbaren Stoffe adsorbieren. In diesem Falle könnte er aber dadurch, daß er diese Stoffe in eine erzwungene und direkte Berührung mit dem Katalysator bringt, auch den Angriff durch Wasserstoff erleichtern. Er hätte dann nicht mehr allein eine dispergierende Wirkung auf den Katalysator, sondern auch eine helfende. Aber hier sind wir natürlich immer noch auf dem Boden von Hypothesen, deren Wahrheitsgehalt noch nicht experimentell festgestellt werden konnte.

Jedenfalls aber erhöht auch ein Träger wie ein Verstärker das *Adsorptionsvermögen* des Hauptkontaktstoffs. So geht z. B. aus Versuchen von GAUGER und TAYLOR[2] hervor, daß Nickel auf Kieselgur eine zehnmal größere Adsorptionskapazität besitzt als trägerfreies Nickel bei gleichem Nickelvolumen. Es ist indessen bei solchen Versuchen schwierig, den Teil der Adsorption, der dem Träger angehört, von dem des Katalysators zu trennen, und das ist vielleicht der Grund dafür, daß Adsorptionsversuche an Trägerkontakten nicht eben zahlreich sind. Und auf der anderen Seite hat man gesehen, daß keine Proportionalität zwischen Adsorption und katalytischer Aktivität besteht, und es ist auch nicht erwiesen, daß die Adsorption durch den Träger günstig auf die Katalyse einwirkt. Allgemein ist festzuhalten, daß die *aktivierte* Adsorption, die für die Katalyse wesentlich von Bedeutung ist, gar nicht vom Träger, sondern vom *Katalysator* bestimmt wird.

Natürlich gelten diese Überlegungen nur für inaktive Träger und nicht für solche, die ihrerseits katalytisch wirksam sind und deshalb zur Reaktion beitragen oder aber mit dem Katalysator Verbindungen oder feste Lösungen eingehen und dann nicht mehr als Träger, sondern als Verstärker wirken. Das gilt z. B. für Katalysatoren aus Molybdänoxyd oder Vanadiumoxyd auf Aluminiumoxyd bei der „Reforming"-Reaktion, die wir später ausführlich betrachten werden.

b) Aktivierungsenergie bei Mischkontakten.

Versuche über die Aktivierungsenergien an Mischkontakten sind relativ selten wegen der Schwierigkeiten, denen sie grundsätzlich begegnen. Trotzdem beanspruchen sie großes Interesse, wenn auch die erhaltenen Resultate noch nicht

[1] F. MARTIN: Private Mitteilung.
[2] A. W. GAUGER, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. 44 (1923), 920.

für die Gesamtheit aller Katalysatoren verallgemeinert werden können. Aus den bisher ausgeführten Versuchen sieht man sofort, daß sich hinsichtlich der Aktivierungswärme durchaus nicht alle verstärkten Katalysatoren gleich verhalten. Die Versuche von SCHWAB und SCHULTES[1] sowie SCHWAB und STAEGER[2] über die Zersetzung von N_2O an Mischkatalysatoren zeigen, daß sowohl die Aktivierungsenergie q wie die Aktivität B der ARRHENIUSschen Gleichung

$$ln\, k = B - \frac{q}{RT}$$

im allgemeinen bei Mischkatalysatoren variabel sind. Häufig weichen sie ab von den Werten, die man nach dem Additivitätsgesetz aus den Werten der reinen Komponenten berechnen würde. Die Versuche, deren Resultate in Tabelle 6 angegeben sind, beziehen sich auf Katalysatoren, die durch mechanische Mischung gleicher Volumina der reinen Stoffe und nachfolgendes Erhitzen auf 600° dargestellt wurden.

Tabelle 6. *Aktivierungsenergie q und Aktivität B für die Spaltung von N_2O an verschiedenen Katalysatoren.* (Nach SCHWAB, STAEGER und SCHULTES.)

	CuO	MgO	ZnO	CdO	BeO	Al_2O_3	TiO_2
q	23,5	28,1	44,5	27,2	59,8	25,4	46,7
B	19,9	22,0	30,3	19,0	33,1	19,4	28,8

	CuO + Al_2O_3	CuO + CdO	CuO + TiO_2	CuO + BeO	CdO + BeO	CuO + MgO	CuO + ZnO	ZnO + MgO
q	29,1	29,5	26,3	35,0	32,7	21,6	24,4	31,0
	(24,5)	(25,3)	(35,1)	(41,6)	(43,5)	(25,8)	(34,0)	(36,3)
B	24,5	23,4	20,7	23,7	21,0	20,7	22,2	23,0
	(19,6)	(19,4)	(24,4)	(26,5)	(26,0)	(20,9)	(25,1)	(26,1)

Bei den Mischungen bedeuten die eingeklammerten Zahlen die Mittelwerte aus den Komponenten. Man sieht sofort, daß bei einigen Mischungen die Aktivierungsenergie größer ist als der Mittelwert und bei anderen kleiner. Dasselbe kann über die Aktivität gesagt werden. Wir können die Mischungen auch in zwei Gruppen einteilen: eine erste, wo eine Zunahme der Aktivität und gleichzeitig auch eine Zunahme der Aktivierungsenergie statthat. In diesen Katalysatoren hat man offenbar eine Verschlechterung der Wirksamkeit der aktiven Zentren, aber eine Zunahme ihrer Anzahl. Dies ist auch leicht vorstellbar bei der Mischung $CuO—Al_2O_3$, wo ja an der Oberfläche des Kontaktes die Bildung des Spinells $CuAl_2O_4$ begonnen haben kann. Die andere Gruppe enthält alle anderen Versuche, in denen sowohl die Aktivierungsenergie wie die Aktivitätskonstante herabgesetzt sind. Hier ist also die Zahl der aktiven Zentren verkleinert, aber ihre Wirkung verbessert.

SCHWAB prägt für diesen letzten Fall den Namen „synergetische Verstärkung" und behält den der „strukturellen Verstärkung" solchen Fällen vor, wo vor allem eine Sinterungsverhinderung statthat. Dies würde besonders bei der

[1] G.-M. SCHWAB, H. SCHULTES: Z. physik. Chem., Abt. B 9 (1930), 265; 25 (1934), 411.
[2] G.-M. SCHWAB, R. STAEGER: Z. physik. Chem., Abt. B 25 (1934), 418.

Mischung ZnO—CuO gelten, die, obgleich sie bei der Herstellung vorerhitzt wurde, eine Aktivität und Aktivierungsenergie ganz in der Nähe derjenigen des ungeglühten reinen Kupferoxyds besitzt, während dieses letztere in Abwesenheit von Zinkoxyd beim Vorerhitzen seine Aktivität durch Sinterung vermindert.

Daraus folgt, daß zur völligen Kennzeichnung eines Katalysators Messungen von Aktivität und Aktivierungsenergie in einem gegebenen Augenblick noch nicht genügen.

Die oben besprochenen Versuche haben aber für die Erkenntnis des Einflusses der Mischung zweier Oxyde auf den Wert der Aktivierungsenergie den Nachteil, daß sie an mechanischen Mischungen durchgeführt wurden. Dasselbe ist zu den Versuchen von KOSTELITZ und HÜTTIG[1] zu sagen, die Methanol zersetzen an Mischungen von CuO mit ZnO und Cr_2O_3 sowie von ZnO mit Cr_2O_3, die durch Mischen der Carbonate von Zink und Kupfer mit Chromoxyd und Erhitzen im Reaktionsofen dargestellt waren. Die Autoren haben zum Teil Ergebnisse gefunden, die mit denen von SCHWAB übereinstimmen. Nun können tatsächlich mechanische Mischungen, wenn sie einen basischen und einen sauren Bestandteil enthalten, beim Erhitzen auf hohe Temperatur unter Salzbildung reagieren, wobei Zwitterverbindungen entstehen. Wie zahlreiche Arbeiten von HÜTTIG und von JANDER gezeigt haben, haben diese Zwischenverbindungen eine katalytische Wirkung, die deutlich von derjenigen der Komponenten wie auch derjenigen des Endprodukts der Salzbildung verschieden ist[2]. Ähnliche Erscheinungen können auch auftreten, wenn die beiden Oxyde feste Lösungen zu bilden vermögen.

Dem gegenüber steht aber die Tatsache, daß im allgemeinen Katalysatoren, die durch mechanische Mischung hergestellt wurden, schlechte Resultate gegeben haben[3]. Eine Ausnahme bilden einige Katalysatoren, im allgemeinen Mehrkatalysatorenkontakte, bei deren Herstellung unter anderem sehr häufig Wasser zum Anteigen verwendet wird, was die Bildung von Oberflächenverbindungen in Berührungszonen erleichtert. Wir haben schon im zweiten Kapitel gesehen, daß unter den am häufigsten zu erwähnenden Methoden der Herstellung sich die Umwandlung intimer Mischungen befand, die durch Schmelzen, Mitkristallisierung oder Mitfällung gebildet werden.

Jedoch sind nur wenige Katalysatoren dieser Art, die einen Außergitterverstärker enthalten, systematisch vom Gesichtspunkt der Aktivierungsenergie aus studiert worden. Einige Autoren haben zwar solche Messungen ausgeführt, aber es handelt sich meistens um vereinzelte Versuche, die wegen der Verschiedenheiten von Apparatur und Arbeitsweise nicht miteinander verglichen werden können. Zum Beispiel handelt es sich häufig um Hydrierungsversuche in flüssiger Phase, deren Kinetik weitgehend abhängig ist von der Einstellung des Gleichgewichts der Gasadsorption und daher von den Rührbedingungen.

Einige exakte Messungen wurden von FRICKE und WESSING[4] an der Dehydratisierung von Isopropylalkohol an Mischungen von Aluminiumoxyd mit Berylliumoxyd ausgeführt. Es wurde nur eine leichte Verminderung der Aktivierungs-

---

[1] O. KOSTELITZ, G. F. HÜTTIG: Kolloid-Z. **67** (1934), 263. — O. KOSTELITZ: Kolloid-Beih. **41** (1935), 51.

[2] Zusammenfassende Arbeit von G. F. HÜTTIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 527 und theoretische Untersuchung von W. JANDER, W. SCHEELE: Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933), 55.

[3] Im Gegensatz dazu können gute Katalysatoren durch sehr starkes Zermahlen hergestellt werden, besonders wenn das Zermahlen soweit getrieben wird, daß eine Kristallgröße kleiner als 100 Å erreicht wird. Die I. G. Farbenindustrie hat gute Mischkontakte für die Methanolsynthese durch Zermahlen hergestellt (F.I.A.T. Final Report Nr. 888).

[4] R. FRICKE, G. WESSING: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49** (1943), 274.

energie beim Zusatz kleiner Mengen von Berylliumoxyd (maximal bis zu gleichen Mengen beider Oxyde) gefunden. HERBO und HAUCHARD[1] haben solche Messungen an dem System Ni—BeO durchgeführt und dabei gefunden, daß sich die Aktivierungsenergie bei Variation der Zusammensetzung nicht ändert. NATTA[2] hat neu gefunden, daß bei der Methanolsynthese die Aktivierungsenergie an ZnO allein und an $ZnO—Cr_2O_3$ gleich ist. Diese Versuche sowie die von SCHWAB und KARATZAS[3] über Chloridmischungen, von denen wir binnen kurzem sprechen werden, erwecken den Eindruck, daß bei Außergitterverstärkern keine synergetische Verstärkung stattfindet. Jedoch würde diese Behauptung noch vieler weiterer Bestätigungen bedürfen.

Auf der anderen Seite liegen interessante Ergebnisse für Katalysatoren mit *Innengitterverstärkern* in fester Lösung sowohl zwischen Metallen wie zwischen Oxyden vor. Arbeiten von RIENÄCKER und Mitarbeitern[4] über feste Lösungen von Metallen (die später genauer besprochen werden, s. S. 488 ff.), Arbeiten von ECKELL[5] über die festen Lösungen Fe_2O_3-Al_2O_3 (s. vorhergehendes Kapitel, S. 440) und auch die Arbeit von RIENÄCKER, BIRCKENSTAEDT und BURMANN[6] über die Mischung ThO_2-CeO_2 (s. S. 532) zeigen, daß in den meisten Fällen sich bei Bildung einer festen Lösung die Aktivierungsenergie vermindert. In einzelnen findet RIENÄCKER[4], daß bei einer geordneten festen Lösung, wie man sie nach langem Tempern erhält, die Herabsetzung größer ist und sogar auch in Fällen auftritt, wo die ungeordnete Lösung keine Herabsetzung der Aktivierungsenergie erkennen läßt (Beispiel: Legierungen Cu-Pd).

Auch SCHWAB und KARATZAS[3] haben diese Herabsetzung durch Bildung fester Lösungen und auch von Komplexverbindungen aufgezeigt. Sie arbeiteten mit binären Mischungen aus den drei Chloriden $BaCl_2$, $PbCl_2$ und $MnCl_2$ in der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Äthylchlorid. Von diesen binären Mischungen bildet die aus $PbCl_2$ und $MnCl_2$ ein Eutektikum, die aus $BaCl_2$ und $MnCl_2$ eine Verbindung $BaMnCl_4$ und die aus $BaCl_2$ und $PbCl_2$ Mischkristalle in jedem Verhältnis. Tabelle 7 gibt die Ergebnisse der Autoren wieder, und man sieht, daß bei Bildung der festen Lösung und der Verbindung eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie und der Aktivitätskonstante (Konstante B der ARRHENIUSschen Gleichung) eintritt, daß aber bei dem Eutektikum einfache Additivität für Aktivierungsenergie und B-Konstante gilt.

Wenn auch diese Versuche noch auf eine kleine Zahl möglicher Fälle beschränkt sind, so kann man sie doch mit den Überlegungen des vorigen Kapitels über die

---

[1] C. HERBO, V. HAUCHARD: Bull. Soc. chim. Belgique **55** (1946), 177.

[2] G. NATTA, P. CORRADINI: Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, S. 619. Göteborg, 1953. — G. NATTA: J. Chim. physique **51** (1954), 702.

[3] G.-M. SCHWAB, A. KARATZAS: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948), 1053.

[4] G. RIENÄCKER: Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 353. — G. RIENÄCKER, U. W. DIETZ: Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 65. — G. RIENÄCKER, F. A. BOMMER: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 263; **242** (1939), 302. — G. RIENÄCKER, G. WESSING, G. TRAUTMANN: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 252. — G. RIENÄCKER, H. BADE: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 45. — G. RIENÄCKER, H. HILLEBRANDT: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 52; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 487. — G. RIENÄCKER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941), 805. — G. RIENÄCKER, R. BURMANN: J. prakt. Chem., N. F. **158** (1941), 95.

[5] J. ECKELL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 918; **39** (1933), 307, 855.

[6] G. RIENÄCKER, M. BIRCKENSTAEDT, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **262** (1950), 81; G. RIENÄCKER: Z. anorg. allg. Chem. **258** (1949), 280.

Deformation von Kristallgittern durch Einführung fremder Atome in Beziehung setzen und dann schließen, daß dort, wo Gitterstörungen oder Störungen in der Elektronendichte eines Kristallgitters auftreten, auch eine Verminderung der Aktivierungsenergie der katalytischen Reaktion statthat, also eine synergetische Verstärkung.

In diesem Betracht wäre es interessant, wenn man diese Herabsetzungen der Aktivierungsenergie mit den Abweichungen von der VEGARDschen Regel über die Abmessungen der Elementarzelle vergleichen könnte. Leider fehlen bis jetzt die notwendigen Daten für eine solche Rückprüfung.

RIENÄCKER[1] hat auch noch eine andere Art von Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch einen Verstärker beobachtet, die unabhängig davon, ob es sich um einen Gitter- oder Außergitterverstärker handelt, nach ihm nur von *thermodynamischen* Tatsachen abhängt: Die Oxydation des Kohlenoxyds an Oxydmischungen ist verknüpft mit der Zunahme der Sauerstofftension über einem Hauptkontaktstoff, die durch einen Verstärker hervorgebracht wird. Zum Beispiel beobachtet man an dem Katalysator CuO-Al_2O_3 keine Erhöhung der Sauerstofftension des CuO und auch keine Änderung der Aktivierungsenergie, wie auch immer die Zusammensetzung des Kontaktes sei. An CuO-Cr_2O_3 hingegen, wo die Sauerstofftension zunimmt, weil die Reaktion

$$2\,CuO + Cr_2O_3 = Cu_2O \cdot Cr_2O_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

sich einzustellen strebt, beobachtet man eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie bis zu einem Minimum bei 75 Molprozent CuO. Analog beobachtet man an dem System CeO_2-Al_2O_3 eine solche Herabsetzung bis zu einem Minimum bei 65 Molprozent Ce_2O_3. Hier steigt die Sauerstofftension des CeO_2 wegen des Bestrebens, in Ce_2O_3 überzugehen, das sich durch feste Lösung im Al_2O_3 stabilisieren kann. Umgekehrt findet RIENÄCKER im Gegensatz zu ECKELL, daß sich im System Al_2O_3-Fe_2O_3 die Aktivierungsenergie nicht vermindert. Vielmehr steigt sie ein wenig mit zunehmendem Aluminiumgehalt, und zwar deshalb, weil nach Bildung der festen Lösung das Gleichgewicht

$$Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = 2\,FeO + Al_2O_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

nach links verschoben würde. In Wirklichkeit, abgesehen von der Diskrepanz zwischen den beiden Autoren, scheint es uns, daß auch in diesem Falle eine Zunahme des Sauerstoffdruckes wegen der Spinellbildung auftreten kann:

$$2\,Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 2\,FeO \cdot Al_2O_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2.$$

Dieser von RIENÄCKER studierte Fall der synergetischen Verstärkung ist aber ein wenig speziell und müßte erst noch an anderen Systemen (z. B. Hopcalit) und anderen Reaktionen bestätigt werden.

Was endlich den Träger betrifft, so ist wenig über Veränderungen der Aktivierungsenergie bekannt. Wo der Träger nur zum Tragen und Dispergieren des Katalysators dient, ohne die Phasengrenzerscheinungen zu beeinflussen, kann man voraussehen, daß keine Änderung der Aktivierungsenergie auftreten darf, es sei denn, es träten äußere Ursachen hinzu, wie Sinterung und dergleichen.

Dies bestätigt sich in den Versuchen von ZELINSKY und BALANDIN[2] über die Dehydrierung von Sechsringen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen an Platin

---

[1] G. RIENÄCKER, M. BIRCKENSTAEDT, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **262** (1950), 81; G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **258** (1949), 280.

[2] N. D. ZELINSKY, A. A. BALANDIN: Z. physik. Chem., Abt. A **126** (1929), 267.

auf Kohle und auf Asbest. An beiden Kontakten ist die Aktivierungsenergie dieselbe; nur die Integrationskonstante B der ARRHENIUSschen Gleichung ändert sich. Wir werden dies in dem Kapitel über Trägerkontakte (S. 642) noch genauer sehen. Auf der anderen Seite können Änderungen der Aktivierungsenergie auch an gewissen Trägern auftreten, wenn diese eine ganz besondere Adsorptionsfähigkeit für die reagierenden Stoffe haben und so die Kinetik der Katalyse grundlegend verändern. In dieser Richtung wären gründlichere Untersuchungen von großem Interesse.

Tabelle 7. *Aktivität B und Aktivierungsenergie q für die Abspaltung von HCl aus Äthylchlorid an binären Mischungen aus $MnCl_2$, $BaCl_2$ und $PbCl_2$.* (Nach SCHWAB und KARATZAS.)

	$MnCl_2$	$MnCl_2$-$BaCl_2$ Verbindung $MnBaCl_4$	$BaCl_2$	$BaCl_2$-$PbCl_2$ Mischkristall	$PbCl_2$	$PbCl_2$-$MnCl_2$ Eutektikum
q	39,0	13,0	27,0	22,0	37,0	38,0
B	13,0	4,2	8,4	7,0	11,9	12,8

5. Spezifität, Selektivität und Elektivität.

a) Allgemeines über Spezifität.

Eine Einteilung der verschiedenen Arten von Katalysatoren kann nach der ihnen gestellten Aufgabe erfolgen. Bei der praktischen Verwendung von Katalysatoren werden ihnen häufig ganz spezifische Aufgaben gestellt, die in vielen Fällen durch Benutzung geeigneter Mischkatalysatoren gelöst werden.

Bevor wir von diesem Standpunkt aus die Kennzeichen der Mischkatalysatoren untersuchen, wird es gut sein, sich allgemein die Begriffe Spezifität und Selektivität der Katalysatoren ins Gedächtnis zu rufen.

Die Spezifität beschränkt sich im allgemeinen nicht auf ein einzelnes chemisches Individuum als Katalysatorkomponente, sondern sie ist einer Gruppe von Stoffen gemeinsam, die in gewissen chemischen Eigenschaften Analogien aufweisen.

Es gibt Klassen von Katalysatoren, die für gewisse bestimmte Reaktionen *spezifisch* sind, z. B. die Metalle der achten Gruppe und außerdem in untergeordnetem Maße Kupfer und Silber für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Einige von ihnen, und zwar speziell die, die instabile Oxyde oder Adsorptionsverbindungen mit Sauerstoff bilden können, sind auch spezifische Katalysatoren der Oxydation[1], z. B. Pt, Os, Rh, Ag.

[1] Man hat die Oxydation unter Einlagerung von Sauerstoff in das Molekül zu unterscheiden von der Dehydrierung unter Austritt von Wasserstoff (die nur in einem Nebensinne eine Oxydation ist).

Der erstgenannte Autor hat entsprechend die Hydrierung von der Reduktion abgegrenzt: „Es ist nicht möglich, zwischen Hydrierung und Reduktion organischer Verbindungen eine scharfe Grenze zu ziehen, da erstere an und für sich einen Reduktionsvorgang darstellt. Technisch jedoch bezeichnet man als Reduktionsprozesse diejenigen Reaktionen, bei welchen dem Molekül Sauerstoff unter Bildung von Wasser entzogen wird, oder z. B. solche, in welchen eine Aldehyd-, Keton- oder Alkoholgruppe zum Kohlenwasserstoff reduziert wird, während man als Hydrierung Reaktionen bezeichnet, welche eine Steigerung des Wasserstoffgehaltes zur Folge haben, wobei die Art der Bindung der Kohlenstoffatome im Molekül eine Veränderung erfährt, z. B. durch Sättigung einer Doppelbindung oder Spaltung einer langen Kette unter gleichzeitiger Bildung kürzerer gesättigter Ketten." (G. NATTA in EUCKEN-JAKOB: Der Chemie-Ingenieur, Bd. III, T. 4, S. 172.)

Oxydationskatalysatoren sind auch die Oxyde der Metalle mehrerer Wertigkeiten: MnO_2, V_2O_5, Ce_2O_3 usw.

Außerdem gibt es spezifische Klassen von Katalysatoren für Dehydratisierung und Hydratisierung, z. B. die Hydroxyde der mehrwertigen Metalle [$Al(OH)_3$, $Th(OH)_4$ usw.] oder die mehrbasischen Säuren [$Si(OH)_4$, H_3PO_4 usw.] oder die von ihnen abgeleiteten Oxyde oder Anhydride (Al_2O_3, SiO_2, ThO_2 usw.).

Die Halogenide von Metalloiden und von Metallen, deren Oxyde amphoteren Charakter tragen, sind spezifische Katalysatoren für die Polymerisation oder Alkylierung von Olefinen.

Die Spezifität eines Katalysators zeigt sich in bezug auf eine bestimmte Reaktionsart mehr oder weniger unabhängig von der Substanz, die der Katalyse unterliegt. Dies zeigt sich ganz deutlich bei Spaltungsreaktionen, die unter denselben Bedingungen in verschiedener Richtung verläufen können (z. B. Dehydratation oder Dehydrierung).

Äthylalkohol kann z. B. an Aluminiumoxyd zu Äther oder Äthylen dehydratisiert oder an Kupfer zu Acetaldehyd dehydriert werden. Ameisensäure kann sich an dehydratisierenden Katalysatoren (H_3PO_4 und Al_2O_3) zu $CO + H_2O$ zersetzen, an dehydrierenden dagegen (stark wirksam Pt, Ni usw., schwach wirksam ZnO) zu $CO_2 + H_2$.

Diese Einteilung in Klassen von spezifischer Wirkung ist jedoch nicht absolut, sondern es gibt Katalysatoren mit mehreren spezifischen Wirkungen, die manchmal gleichzeitig, häufiger jedoch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hervortreten. Zum Beispiel sind Substanzen wie die Hydroxyde von Metallen veränderlicher Wertigkeit [$Ce(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Mo(OH)_4$ usw.] oder ihre Entwässerungsprodukte gleichzeitig spezifische Katalysatoren der Hydratisierung (Dehydratisierung) und der Oxydation (oder Reduktion). Andere wieder (ZnO, MgO, MnO usw.) haben gleichzeitig dehydrierende und dehydratisierende Wirkung auf Alkohole[1].

b) Selektivität und Elektivität.

Innerhalb dieser Klassen von spezifischen Katalysatoren kann man jedoch noch Fälle einer noch größeren und schärferen Spezifität finden, die den Namen *Selektivität* und *Elektivität* führen mögen.

Einige katalytische Prozesse kommen durch eine Folge von Reaktionen des gleichen Typus (z. B. Hydrierungen) oder auch durch parallele Nebenreaktionen zustande[2], und normalerweise beschleunigt der Katalysator alle diese Reaktionen, um rasch zum Endprodukt zu gelangen: Zum Beispiel kommt man bei der Hydrierung des Acetylens im allgemeinen direkt zum Äthan, ohne Äthylen zu erhalten, und analog erhält man bei der Hydrierung von Verbindungen mit zwei Doppelbindungen das völlig gesättigte Produkt, ohne das halbgesättigte isolieren zu können; bei der Hydrierung einer Verbindung mit Carboxylgruppe und Doppelbindung erhält man gewöhnlich den zugehörigen gesättigten Alkohol usw.

Einige Katalysatoren sind aber imstande, nur eine der Folgereaktionen oder Nebenreaktionen vorwiegend oder sogar ganz beträchtlich vorwiegend zu beschleunigen und so den ganzen Vorgang wenigstens in der Hauptsache bei einem Zwischenstadium stehen zu lassen. So kann man bei den oben erwähnten Beispielen bei der Hydrierung von Acetylen große Mengen Äthylen erhalten, bei

---

[1] P. SABATIER, A. MAILHE: Ann. Chim. physique (8) **20** (1910), 341.

[2] Siehe z. B. in SCHWAB (G.-M. SCHWAB: Katalyse vom Standpunkt der Kinetik, S. 181, Berlin, 1931) die Unterscheidung von Folgereaktionen und Nebenreaktionen.

der Hydrierung von doppelt ungesättigten Verbindungen große Mengen der einfach ungesättigten und bei der Hydrierung ungesättigter Aldehyde als Hauptausbeute gesättigte Aldehyde oder ungesättigte Alkohole. Katalysatoren, die zu solchen Wirkungen befähigt sind, sollen *selektiv* genannt werden, und dieser spezielle Fall von Spezifität soll *Selektivität* heißen[1]. Die Selektivität kann einem Katalysator manchmal auch durch einfache Vergiftung aufgeprägt werden: Zum Beispiel können mit Schwefelverbindungen vergiftete Nickelkatalysatoren die Nitrogruppe des Nitrobenzols hydrieren, ohne den aromatischen Kern anzugreifen[2], und Nickelsulfid, das den größten Teil aller Hydrierungen nicht katalysiert, kann trotzdem zur selektiven Hydrierung eines Diolefins zum Olefin dienen[3].

Manchmal kann auch eine Selektivität lediglich dadurch erhalten werden, daß die *Aktivität* des Katalysators erheblich vermehrt (oder auch vermindert) wird, so daß die Reaktion bei viel tieferer (oder viel höherer) Temperatur auftritt, unter welchen Bedingungen es aus thermodynamischen Gründen viel wahrscheinlicher und deshalb viel leichter ist, die Reaktionsfolge an einem bestimmten Punkt festzuhalten oder unter verschiedenen Nebenreaktionen nur eine ablaufen zu lassen.

Es gibt andererseits Fälle, in denen einige Katalysatoren außerordentlich hervorstechende Selektivitätseigenschaften zeigen, nämlich dann, wenn unter vielen Katalysatoren, die alle für eine bestimmte Reaktionsart spezifisch und sogar für eine einzelne Reaktion partiell selektiv sind, einige Katalysatoren diese Selektivität in besonderem Maße zeigen, indem sie nur eine von verschiedenen Neben- und Folgereaktionen katalysieren und dies dermaßen, daß ganz oder fast *quantitative Ausbeuten* erhalten werden.

Von allen Katalysatoren zum Beispiel, die Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd zu Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Verbindungen hydrieren können (Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Ru, Cu, ZnO usw.), sind nur Cu und ZnO oder ihre Mischungen imstande, Methanol quantitativ und praktisch ohne Nebenreaktionen zu erzeugen. Ähnlich können bei der Hydrierung von Furfurol nur Kupferchromit oder Mischungen Cr_2O_3-CuO Furfurylalkohol mit praktisch quantitativer Ausbeute liefern, ohne daß, wie bei allen anderen Hydrierungskatalysatoren,

---

[1] In einem andern Abschnitt dieses Handbuchs (SARTORI, Spezifität und Selektivität von Katalysatoren, Bd. VI, S. 190) wird den Ausdrücken „Selektivität" und „Spezifität" eine Bedeutung gegeben, die von der von uns gewählten abweicht.

Unter Selektivität wird dort und sonst die Eigenschaft eines Katalysators verstanden, eine bestimmte Reaktion bevorzugt vor anderen ebenfalls möglichen zu beschleunigen, und unter Spezifität die Eigenschaft, unter mehreren Stoffen, die alle in analoger Weise reagieren können, eine bestimmte zum Umsatz zu veranlassen.

In der Tat gibt es im praktischen Gebrauch stets Verwechslungen zwischen beiden Definitionen. Wir halten es im vorliegenden für richtiger, sowohl Selektivität wie Spezifität auf den Reaktionstyp und nicht auf die jeweilige Substanz zu beziehen. So gibt es spezifische Katalysatoren der Dehydratation, Oxydation, Hydrierung usw. Die Selektivität bedeutet dann eine Einschränkung oder Verfeinerung der Spezifität; ein selektiver Katalysator für die Überführung ungesättigter Säuren in ungesättigte Alkohole z. B. beschränkt seine hydrierende Wirksamkeit auf die Carbonylgruppe, ohne die Doppelbindung zu hydrieren.

Anmerkung des Herausgebers: Obgleich die oben angeführte SARTORIsche Definition die allgemein eingeführte in der katalytischen Chemie und Biochemie zu sein scheint, soll doch in vorliegendem Artikel die italienische Bezeichnungsweise der Autoren beibehalten werden. Das angeführte Beispiel ist natürlich ein Grenzfall; einen solchen Katalysator würde man auch nach SARTORI sowohl reaktionsselektiv wie gruppenspezifisch nennen können.

[2] K. YOSHIKAWA: Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **13** (1934), 54; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **25** (1934), 235.

[3] J. ANDERSON, S. H. MCALLISTER, E. L. DERR, W. H. PETERSON: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 2295.

verschiedene sonstige Hydrierprodukte entstehen (Tetrahydrofurfurylalkohol, Methylfuran, Tetrahydromethylfuran, Furan usw.).

Diese ganz scharfen Fälle von Selektivität führen den Namen *Elektivität*, und die wenigen Katalysatoren, die sie hervorbringen, heißen elektiv.

c) Spezifität bei Mischkatalysatoren — Wechselverstärkung.

Die Anwendung des Begriffs der Spezifität auf Mischkatalysatoren und insbesondere auf die spezifische Wirkung der einzelnen Komponenten auf das Endprodukt führt hier dazu, drei typische Fälle zu unterscheiden:

a) Alle Komponenten haben eine spezifische katalytische Wirkung im gleichen Sinne. Das ist der Fall der *Wechselverstärkung*.

b) Alle Komponenten haben eine katalytische Wirkung, aber mit verschiedenen Spezifitäten: *Mehrkatalysatorenkontakte*.

c) Einige Komponenten sind katalytisch unwirksam: *verstärkte* Kontakte und *Trägerkontakte*.

Wir wollen jeden der drei Fälle getrennt untersuchen und mit dem ersten anfangen. Wir werden sehen, daß häufig der *Zusatz* einer anderen Verbindung zum Katalysator zu interessanten Erscheinungen der Selektivität oder Elektivität führen kann. Es ist jedoch gut, vorauszuschicken, daß man auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse keine Regeln von vornherein aufstellen kann, die vorauszusehen erlauben, wie sich bei Mischkatalysatoren die Selektivität oder Elektivität ändert. Auch im Falle b, der anscheinend der einfachste ist, weil er sich einfach durch die spezifische Wirkung der einzelnen Komponenten erklären lassen müßte, können unvorhergesehene Fälle von Selektivität oder Elektivität eintreten, z. B. wegen der Bildung von chemischen Verbindungen durch Reaktion im festen Zustand oder von Chemisorptions-Verbindungen. Wir werden uns deshalb darauf beschränken, die interessantesten der bis jetzt bekannten Fälle hier zu beschreiben.

Der einfachste und gebräuchlichste Fall ist die *Wechselverstärkung*. Wenn man in Mischkontakten zwei oder mehr Katalysatoren gleicher Spezifität zusammengibt, wird diese nicht vernichtet, sondern meistens vergrößert. Zum Beispiel sind Kupfer-Silber, Eisen-Nickel und ähnliche Paare gute Katalysatoren für Reduktion oder Dehydrierung. Wenn man Aluminiumoxyd mit Kieselsäure oder Thoriumoxyd vereinigt, so erhält man gute spezifische Katalysatoren für Wasserabspaltungen usf.

Im einzelnen bleibt die Aktivität des Kontakts erhalten, wenn man zwei elektive Katalysatoren kombiniert, z. B. in den Mischkatalysatoren Cu-ZnO für die Methanolsynthese.

Auch auf dem Gebiet der Trägerkontakte kann eine Erhöhung der spezifischen Wirkung eintreten, wenn man einen aktiven Träger verwendet, wie z. B. Kieselsäure, Kaolin und Bentonit als Träger für dehydratisierende Katalysatoren.

Höheres Interesse erwecken natürlich Fälle von Selektivität. Zuweilen stammt diese Selektivität von der Anwesenheit von *Hemmstoffen*. Wenn man z. B. Wassergas mit Kobalt konvertiert, das durch Reduktion eines mit anderen Oxyden zur Aktivierung zusammengeschmolzenen Oxydes erhalten wurde, so beobachtet man, daß der Katalysator besser ist, d. h. alterungsbeständiger, wenn nicht reduzierbare Oxyde (Al_2O_3, Cr_2O_3, MnO) zugegen sind. Bei reduzierbaren Zusatzoxyden beobachtet man aber wirkliche Selektivitäten. So be-

günstigt der Zusatz von Eisen in Mengen über 0,2% die Bildung von CH_4 nach der Reaktion

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O,$$

während Kupfer (bis zu 38%) die Methanbildung völlig unterbindet[1].

Eine hemmende Wirkung gewissen schädlichen Reaktionen gegenüber haben auch bestimmte Verstärker, die an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Zum Beispiel verhindert oder wenigstens vermindert Kaliumoxyd die Bildung von Methan bei der Konversion von Wassergas an Eisenoxyd unter Druck oder bei der Synthese von Sauerstoffverbindungen aus CO und H_2 an Eisen unter Hochdruck (Syntholgewinnung nach FISCHER[2]).

Ein anderer bemerkenswerter Fall ist die hemmende Wirkung des Eisens auf Platin[3]. Sie kann benutzt werden, um durch Hydrierung von Aldehyden Alkohole zu erhalten unter Bedingungen, wo Platin allein bis zum Kohlenwasserstoff hydriert. An dem mit Eisen versetzten Platin gehen aromatische Aldehyde in aromatische Alkohole über, während sie mit reinem Platin zu hydroaromatischen Alkoholen oder zu Kohlenwasserstoffen hydriert werden.

Zuweilen ist die selektive Wirkung sehr kompliziert. Das ist z. B. der Fall bei den Beobachtungen von NATTA, RIGAMONTI und BEATI[4] über die Hydrierung von Furfurol an Nickelkatalysatoren mit Wechselverstärkern. Zusatz von Eisen als Verstärker begünstigt die Bildung von Methylfuran, Zusatz von Kobalt und Kupfer diejenige der Amylenglykole, während Katalysatoren aus reinem Nickel nur Furfurylalkohol und Hydrofurfurylalkohol bilden (Tabelle 8).

Während nun Eisen die hydrierende Wirkung des Nickels bis zur Bildung des Kohlenwasserstoffs vermehrt, ohne indes den Furanring zu spalten, so öffnen obendrein Kupfer und Kobalt den Ring vor der völligen Hydrierung und üben so, verglichen mit reinem Nickel und mit Ni-Fe, eine selektive Wirkung aus. Analoge Selektivitäten sind bei der Hydrierung von Furfurol auch von anderen Autoren beobachtet worden, so von WILSON[5] und von BREMNER und KEEYS[6].

Ein sehr interessanter Fall von Selektivität wurde von HURST und RIDEAL[7] an Kupfer-Palladium-Katalysatoren bei der Oxydation von Mischungen aus CO und H_2 beobachtet. Ein Zusatz von kleinen Mengen von Palladium (bis zu 1,7%) beschleunigt die Verbrennung von CO im Vergleich zu H_2. Man hätte das Gegenteil erwartet, da ja Kupfer ein guter Katalysator für die Oxydation von CO ist, besser als Palladium. Das Maximum des Verhältnisses der Oxydationsgeschwindigkeiten von CO und von H_2 tritt bei 0,2% Palladium auf. Adsorptionsmessungen aus Mischungen zeigen, daß bei dieser Zusammensetzung auch das Verhältnis zwischen den adsorbierten Mengen beider Gase ein Maximum hat. Wie wir schon betonten, sind solche Fälle von Selektivität und Elektivität als Wechselverstärkung zu bezeichnen, und sie sind deshalb von beträchtlichem Interesse, weil sie diesen Begriff verflachen; der Zusatz eines Wechselverstärkers braucht nicht immer die katalytische Wirksamkeit zu steigern, sondern manchmal lenkt er sie nur nach einer besonderen Richtung.

---

[1] A. O. WHITE, Y. F. SCHULTZ: Ind. Engng. Chem. **26** (1934), 55.

[2] F. FISCHER, H. TROPSCH: Brennstoff-Chem. **4** (1923), 276; **5** (1924), 201, 217; Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2428.

[3] M. FAILLEBIN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **175** (1922), 1077. — W. H. CAROTHERS, R. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 1675.

[4] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Chim. e Ind. **23** (1941), 117; Atti 28 Riunione S. I. P. S. **3** (1939), 385.

[5] C. L. WILSON: J. chem. Soc. (London) **1945**, 61.

[6] J. G. M. BREMNER, R. K. F. KEEYS: J. chem. Soc. (London) **1947**, 1068.

[7] W. W. HURST, E. K. RIDEAL: J. chem. Soc. (London) **125** (1934), 685, 694.

d) Mehrkatalysatorenkontakte.

Wie schon gesagt, vereinigen sich in den Mehrkatalysatorenkontakten zwei Katalysatoren mit verschiedener spezifischer Wirkung zu einem Mischkontakt, der zwei parallele oder aufeinanderfolgende Reaktionen beschleunigen kann.

Ein typischer Fall sind die Katalysatoren für die Acetonbildung aus Äthylalkohol und Wasserdampf, die eine in Gegenwart von Wasserdampf oxydierende Komponente enthalten (z. B. Eisenoxyd) und eine dehydratisierende und kohlendioxydabspaltende (z. B. ein Carbonat eines Erdalkalimetalls).

Tabelle 8. *Druckhydrierung (200÷250 atm) von Furfurol.* (Nach Natta, Rigamonti und Beati.)

Katalysator	Reaktionszeit: Stunden	Temperatur: °C	Reaktionsprodukte in Molprozent vom Furfurol				
			Furfurylalkohole	Amylenglykole	Amylalkohole	Methylfuran u. Tetrahydromethylfuran	Hochsiedende Produkte
Raney-Ni	4	250°	53,3	15,8	3,8	5,6	3,3
Ni a. Kieselgur	7	250°	51,4	5,55	Spuren	Spuren	5
	8	300°	19,9	13,4	17,65	14,95	nicht gemessen
Ni-Cr_2O_3	2	250°	77,7	5,2	Spuren	Spuren	—
	3	300°	71,2	7,8	Spuren	Spuren	—
Ni-Fe (4 : 1) ...	8	250°	39,2	2,3	5,15	35,8	—
	7,5	350°	35,4	9,9	16,7	25,0	—
Fe-Ni (4 : 1)...	8,5	250°	40,6	13,7	2,5	20,6	—
	7	350°	18,1	7,85	11,45	49,6	—
Cu-Fe (4 : 1) ..	6	250°	56,0	14,5	2,6	2,85	—
	6	300÷350°	15,0	15,85	7,65	33,0	—
Fe-Cu (4 :1) ..	6	270°	45,2	18,5	5,15	12,45	—
	6	350°	16,5	26,4	8,4	31,6	—
Ni-Cu (4 :1) ...	7	250°	18,1	21,4	5,15	14,95	10,0
	3,5	300°	15,35	12,7	20,7	27,4	nicht gemessen
Ni-Co (4 : 1)...	4	250°	23,4	28,5	6,45	12,45	—
	3	350°	10,55	3,9	13,85	39,0	—
Cu-Ni (4 : 1) ..	6	150°	29,8	35,4	7,65	14,8	—
	6	250°	11,6	12,7	25,65	27,2	—

Ein sehr wichtiger Fall liegt bei der Herstellung von Butadien aus Alkohol vor, wo man dehydratisierende Katalysatoren (Aluminiumoxyd, Kieselsäure), stark (Kupfer, ZnO) oder auch schwach (MgO) dehydrierende und kondensierende (MgO, SiO_2) Katalysatoren kombiniert. Die kombinierte Wirkung dieser Katalysatoren erlaubt es, den Alkohol zum Aldehyd zu dehydrieren und diese Produkte zum Butadien zu kondensieren und zu dehydratisieren.

Andere Beispiele werden wir in Kap. IV, S. 725 ff., beschreiben. Hier können wir nur zeigen, wie solche Mischungen von Katalysatoren selektiv und elektiv wirken, ohne Betracht, ja sogar gegen die Erwartung der thermodynamischen Voraussagen, in dem Sinne, daß nicht immer die Reaktionen, die mit der größten Abnahme an freier Energie verbunden sind, am wahrscheinlichsten sind. Von diesem Standpunkt aus ist der erwähnte Fall der *Butadiendarstellung* be-

sonders interessant. Die komplexe Mischung der Produkte (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Äther usw.), die neben dem Hauptprodukt entstehen und über die wir in Kap. IV sprechen werden, zeigen schon die Kompliziertheit der Neben- und Folgereaktionen, die auftreten können. Die Verwendung geeigneter Mischungen von SiO_2 und MgO führt zu Ausbeuten von nahezu 60 Molprozent an dem Hauptprodukt Butadien, was eine echte selektive und elektive Wirkung des Kontakts bedeutet. Mit gewissen Kieselsäurekatalysatoren von kleinem Prozentgehalt an Tantaloxyd[1] erreichen die Ausbeuten 80%. Auch diese Katalysatoren können als elektiv bezeichnet werden. Dies ist hier gerechtfertigt, obgleich wir keine quantitative Ausbeute an Butadien erhalten, weil zahllose Katalysatoren Alkohol zu Äthylen dehydratisieren und zu Aldehyd dehydrieren können, jedoch nur die Mischungen SiO_2-Ta_2O_5 unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen Butadien bei weitem als Hauptprodukt entstehen lassen.

e) Verstärkte Kontakte und Trägerkontakte.

Die Einführung eines Einfachverstärkers verändert im allgemeinen die Spezifität eines Katalysators *nicht*.

Man hat jedoch eine gewisse Veränderlichkeit durch Träger beobachtet, wenn der Katalysator in ganz dünner Schicht nahezu einmolekular niedergeschlagen ist, so daß die Ionen des Trägers eine stark deformierende Wirkung auf die Ionen des Katalysators oder eine orientierende auf die adsorbierte Schicht ausüben können. Wir haben hierzu bereits die Versuche von ADADUROW[2] über die Zersetzung von Äthylalkohol an Zinkoxyd und von Ameisensäure an Bleioxyd in massivem Zustand und auf Kohle erwähnt. Im zweiten Fall verwandelt sich in sehr dünnen Schichten die dehydrierende Wirkung dieser Oxyde in eine dehydratisierende.

Häufig vergrößert oder bestimmt der Zusatz eines Verstärkers die *Selektivität* des Kontakts. Man denke hierbei an Katalysatoren aus Eisen, Kobalt oder Nickel, die mit ThO_2-MnO_2 usw. verstärkt sind, wie sie bei der FISCHER-TROPSCH-Synthese verwendet werden. Es handelt sich da um einen interessanten und besonders wichtigen Fall, auf den wir im folgenden noch zurückkommen werden[3].

Eine andere Selektivitätserscheinung haben KUBOTA und YAMANAKA[4] bei der Reaktion von Methan mit Wasserdampf bei 1000° an mit Metalloxyden aktiviertem Nickel aufgefunden. Sie wollen gefunden haben, daß die Reaktion je nach dem zugesetzten Oxyd vorwiegend in Richtung auf CO oder auf CO_2 verläuft; das Verhältnis CO_2 : CO soll ein Maximum am Aluminiumoxyd und ein Minimum am Zinkoxyd erreichen. Dieses Ergebnis ist jedoch sehr überraschend, wenn man denkt, daß bei 1000° die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen die Zersetzung glatt zugunsten der Bildung von CO anstatt CO_2 verschieben, wenn man nicht mit einem gewaltigen Dampfüberschuß oder mit einem Temperaturgefälle im Katalysenrohr arbeitet.

---

[1] B. B. CORSON, H. E. JONES, C. E. WELLING, J. A. HINCKLEY, E. E. STAHLY: Ind. Engng. Chem. 42 (1950), 359.

[2] I. J. ADADUROW, P. J. KRAINI: J. physic. Chem. URSS 5 (1934), 1132. — I. J. ADADUROW: J. physic. Chem. URSS 5 (1934), 1139.

[3] Siehe z. B. die Schlußfolgerung von ROBINET über die Katalysatoren bei der Benzinsynthese nach FISCHER-TROPSCH: Chim. et Ind. 47 (1942), 480.

[4] B. KUBOTA, T. YAMANAKA: Bull. chem. Soc. Japan 4 (1929), 211; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) 14 (1930), 26.

Die Kohlendioxydbildung nimmt in folgender Reihe von Oxyd zu Oxyd ab: Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2, BeO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, WO_3, MnO_2, CeO_2, SnO_2, CdO, CaO, MgO, CuO, ZnO.

Weil diese Oxyde Hydratisierungskatalysatoren sind und ihre Wirksamkeit in der angegebenen Reihenfolge abnimmt, so vermuten wir, daß es sich eher um eine auf die eigentliche Katalyse folgende Wirkung der Oxyde auf die Reaktion

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

handelt und nicht um eine Lenkung der Nickelwirkung in Richtung auf die Reaktion

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2.$$

Immerhin können Selektivitätsfälle wie der soeben genannte eher als Fälle von Mehrkatalysatorenkontakten anstatt von verstärkten Kontakten betrachtet werden.

Besonders interessant ist die *induzierte Selektivität* gewisser Hydrierungskatalysatoren in dem Sinne, daß die Hydrierung von Acetylenbindungen bei Äthylenbindungen stehenbleibt.

Tatsächlich können gewisse Träger in dieser Richtung wirken. So hat z. B. Yoshikawa[1] beobachtet, daß massives Nickel Acetylen zu Äthan hydriert, daß aber mit Nickel auf Kieselgur die Hydrierung beim Äthylen mit 90%iger Ausbeute an diesem stehenbleibt. Er erklärt dies durch die Annahme, daß die Hydrierungswärme bei der Äthylenbildung neue Aktivzentren des Nickels aktivieren kann und so die Weiterhydrierung des Äthylens erleichtert, jedoch nur dann, wenn das Nickel nicht fein verteilt ist. In diesem Falle soll die Reaktionswärme größtenteils durch den Träger aufgenommen werden.

Auch mit kolloidalem Palladium in Gegenwart von Wasser konnte man beobachten, daß die Hydrierung der Acetylenbindungen bei den Äthylenbindungen stehenbleibt[2]. In diesem Falle hat das vom Katalysator adsorbierte Wasser möglicherweise einen hemmenden Einfluß auf die Weiterhydrierung des Äthylens zum Äthan. Einen analogen Effekt erhält man bei Palladium, das auf einem geeigneten Träger (Kieselgel) fein verteilt ist; dieser Katalysator ist auch während des letzten Krieges von deutscher Seite[3] technisch verwendet worden.

Natta und Parravano[4] haben dagegen die selektive Hydrierung des Acetylens zum Äthylen mit verstärkten Katalysatoren erreicht, indem sie die Produkte der Teilreduktion von Chromiten, Molybdaten, Silikaten, Oxyden usw. von Nickel, Kobalt und Eisen verwandten. Die Ausbeuten an Äthylen waren jedoch wegen der Polymerisation des gebildeten Äthylens infolge des Vorhandenseins von mehrwertigen Metalloxyden nicht sehr günstig. Boven, Howlett und Woods[5]

---

[1] K. Yoshikawa: Bull. chem. Soc. Japan 7 (1932), 201.

[2] C. Paal, W. Hartmann: Ber. dtsch. chem. Ges. 42 (1909), 3930. — C. Paal, C. Hohenegger: Ber. dtsch. chem. Ges. 48 (1925), 275. — J. S. Salkind, M. V. Wishnyakow, L. N. Morew: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 3 (1933), 91. — M. Borguel, V. Gredy: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 189 (1929), 757, 909, 1083. — M. Borguel, V. Gredy, H. Roubach: Bull. Soc. chim. France (4) 49 (1931), 897.

[3] J. Pirie: Ind. Chemist 24 (1948), 231.— T. Timell: Tekn. Tidskr. 76 (1946), 576.

[4] G. Natta, G. Parravano: It. Pat. 397 287 vom 4. April 1942 und 409 012 vom 2. Juni 1943.

[5] B. E. V. Boven, J. Howlett, W. L. Woods: J. Soc. chem. Ind. 69 (1950), 65.

hinwiederum haben für denselben Zweck mit Erfolg einen Katalysator benutzt, der anscheinend schon während des letzten Krieges von den Deutschen studiert wurde und aus einem sehr chromoxydreichen (Cr_2O_3 : Ni = 95 : 5) und reduzierten Nickelchromit bestand. Der Mechanismus, auf Grund dessen man in diesem Falle die Selektivität erklärt, ist wahrscheinlich derselbe, den schon YOSHIKAWA für seine Nickelkatalysatoren auf Kieselgur in Anspruch nahm: wegen der beträchtlichen Menge von Verstärker und der unvollständigen Reduktion des Katalysatormetalles sind die aktiven Zentren sehr verteilt und weit voneinander entfernt, und so entsteht die Möglichkeit, daß die Äthylenmolekel desaktiviert und vom Katalysator desorbiert werden kann. So vermindert sich die Gefahr, daß adsorbierte Wasserstoffmolekeln mit soeben gebildetem Äthylen in Reaktion treten, wenn dieses als Aktivierungsenergie noch die bei der Hydrierung entstandene Wärme enthält. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß auch die von YOSHIKAWA benutzten Katalysatoren nicht völlig durchreduziert waren; es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Verteilung des Nickels auf einem Träger so weit geht, daß in jedem Korn nur ein einziges Aktivzentrum sitzt, es sei denn, die Nickelmenge auf dem Träger wäre äußerst gering.

Es ist NATTA, RIGAMONTI und TONO[1] auch gelungen, mit Kupferchromiten, Mischchromiten von Kupfer und Zink und Nickel und Zink, die teilweise reduziert waren, Butadien selektiv zu Butylen zu hydrieren, also nur eine Doppelbindung zu sättigen.

GAVAT[2] konnte bei der *Chlorierung* von Olefinen die Bildung von höher als die Dichlorderivate gechlorten Verbindungen fast völlig ausschalten, indem er mit eisenhaltigem Bauxit arbeitete. Wahrscheinlich finden auch seine Versuche ihre Erklärung in der bei diesem Katalysator leichteren Dissipierung der Reaktionswärme.

Auch bei den *Nebenreaktionen* gibt es einige Fälle von Erhöhung oder Neuschaffung einer Selektivität durch Verstärker. Zum Beispiel haben RAPOPORT und BLYUDOW[3] beobachtet, daß bei der Reaktion zwischen CO und H_2 reines Nickel bei 270° fast ausschließlich zur Bildung von Methan führt, daß aber ein Zusatz von Mangan- oder Aluminiumoxyd die Zersetzung des Kohlenmonoxyds nach

$$2\,CO = C + CO_2$$

begünstigt. Dies konnte allerdings von BOOTH, WILKINS, JOLLEY und TEBBOTH[4] nicht bestätigt werden; sie fanden, daß die Kohleabscheidung auf dem Katalysator durch Al_2O_3 oder MgO verzögert wird. Nach CHAKRAVARTY[5] begünstigt auch ein Zusatz von K_2CO_3 die Zersetzung des Kohlenoxyds.

Von der Selektivität bei der FISCHER-TROPSCH-Reaktion haben wir oben schon gesprochen.

Selektivität in der *Dehydrierung und Dehydratisierung* von Alkoholen an verstärkten Katalysatoren ist z. B. von GERSHBEIN, PINES und IPATIEFF[6] beobachtet worden. Sie arbeiteten mit Isopropylalkohol auf einem mit 2% Fremdoxyd verstärkten Zinkoxyd. Solche und ähnliche Fälle sind reichlich in der Literatur, und es wäre zu weitläufig, sie zu besprechen.

---

[1] G. NATTA, R. RIGAMONTI, P. TONO: Chim. e Ind. **29** (1947), 235.
[2] J. GAVAT: Ber. dtsch. chem. Ges. **76 B** (1943), 1115.
[3] I. B. RAPOPORT, A. BLYUDOW: Chem. festen Brennstoffe **5** (1934), 625.
[4] N. BOOTH, E. T. WILKINS, L. J. JOLLEY, J. A. TEBBOTH: Gas Research Board Comm. GRB **21** (1945). — F. J. DENT, L. A. MOIGNARD, A. H. EASTWOOD, W. H. BLACKBURN, D. HEBDEN: Gas Research Board Comm. GRB **20** (1945).
[5] K. M. CHAKRAVARTY: Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 381.
[6] L. L. GERSHBEIN, H. PINES, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 2888.

Manchmal hängt aber die Selektivität von der besonderen *chemischen Natur* des Verstärkers ab. So hat man bei Versuchen von ADKINS und KRSEK[1] über die Hydrierung von 2-Naphthol zu Tetrahydronaphthol an RANEY-Nickel oder Nickel auf Kieselgur folgendes beobachtet: In Abwesenheit von Alkali erfolgt die Hydrierung vorwiegend in dem Benzolring, der nicht die Hydroxylgruppe trägt. Wenn man aber kleine Mengen Natriumhydroxyd, bis herab zu 2% des Katalysators, zusetzt, dann wird plötzlich vorwiegend der andere Ring hydriert (Tabelle 9). Wie wir später in dem Kapitel „Oberflächenverstärker" (S. 481 f.) sehen werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Alkalihydroxyd, insbesondere in Gegenwart eines Restes von Aluminium, auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert wird und daß es in dieser Lage seinerseits eine Adsorption der phenolischen Gruppierung und damit deren leichtere Hydrierung verursacht.

Tabelle 9. *Hydrierung von Naphthol mit Nickelkatalysatoren unter Verstärkung durch NaOH.* (Nach ADKINS und KRSEK.)

Katalysator	t°	Dauer in min	Ausbeute in %	
			Alkohol	Phenol
RANEY-Nickel	65	90	9	87
desgl. + 2% NaOH	65	90	23	61
desgl. + 24% NaOH	65	90	65	19
Nickel auf Kieselgur	130	30	21	65
desgl. + 24% NaOH	130	30	68	8

Es ist festzuhalten, daß die Selektivität eines Katalysators in vielen Fällen stark von den *Arbeitsbedingungen* abhängt. Manchmal kann die Selektivität sogar einfach durch die Verwendung verschiedener Temperaturen oder Gasdrucke bestimmt werden. So zeigten z. B. Versuche von CARMODY[2] über die Hydrierung von Polyinden (Abb. 9), daß mit RANEY-Nickel bei hohem Wasserstoffdruck und hoher Temperatur völlige Hydrierung des Produktes eintritt, mit den Oxyden von Cu, Fe oder Ni allein oder verstärkt mit Chrom- oder Magnesiumoxyd bei tiefen Drucken und niedriger Temperatur man aber nur eine Hydrierung der Doppelbindungen in Zone *1* erhält. Mit dem einen oder anderen Katalysator ist es aber möglich, die Reaktion so zu führen, daß man nur die Doppelbindungen der Zone *1* und *2* hydriert, indem man Temperatur und Wasserstoffdruck geeignet einstellt.

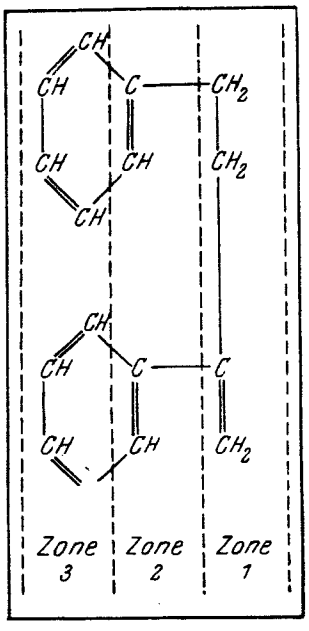


Abb. 9. Verschiedene Angriffszonen bei der Hydrierung der Polyindene. (Nach CARMODY.)

Gewisse Katalysatoren, wie die Metalle der achten Gruppe, die bei tiefen Temperaturen spezifisch und selektiv für Hydrierung und Dehydrierung sind, verlieren bei erhöhter Temperatur ihre Selektivität. Zum Beispiel ist es bei der Dehydrierung von *Kohlenwasserstoffen* (Butylen zu Butadien, Äthylbenzol zu Styrol usw.) nicht möglich, Metalle der achten Gruppe zu verwenden, wie man sie etwa bei der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol benutzt. Weil man nämlich aus thermodynamischen Gründen bei hohen Temperaturen (650÷700°) arbeiten muß, üben sie auch

[1] H. ADKINS, G. KRSEK: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 412.
[2] W. H. CARMODY: Ind. Engng. Chem. **34** (1942), 74.

eine *krackende* Wirkung aus und führen so zur Spaltung von C-C-Bindungen und zur Bildung von Ruß. Man benutzt deshalb sanftere Dehydrierungskatalysatoren, wie Zinkoxyd, Chromoxyd usw. und deren Mischungen.

Manchmal kann ferner die Selektivität eines Katalysators von der *angewandten Menge* abhängen. Dies scheinen z. B. die Hydrierungsversuche an Cis-Trans-Verbindungen und ungesättigten Aldehyden und Ketonen zu beweisen, die CSUROS[1] ausgeführt hat.

Eine besonders interessante, auf den Träger zurückzuführende Selektivität wurde von SCHWAB, ROST und RUDOLPH[2] bei der Dehydratisierung und Dehydrierung der *optischen Isomeren* von Alkoholen an dünnsten Schichten von Metallen beobachtet, die auf rechts- oder linksdrehendem Quarz niedergeschlagen waren. Die Reaktion verläuft unter Bevorzugung eines der beiden optischen Antipoden (Tabelle 10).

Tabelle 10. *Dehydrierung und Dehydratisierung von sekundärem Butylalkohol an Metallen auf rechtsdrehendem Quarz.* (Nach SCHWAB, ROST und RUDOLPH.)

	Cu	Ni	Pt
Dehydratisierung	links	links	—
Dehydrierung	rechts	links	links

Indessen haben wir schon vermutet und gezeigt, daß die von der Anwesenheit eines Verstärkers (Einfach- und Wechselverstärker) oder Trägers hervorgebrachte Selektivität und Elektivität verschieden sein kann und nicht immer vorauszusehen ist. Es ist nicht möglich, hierfür Gesetze oder Regeln anzugeben. Andererseits ist das systematische Versuchsmaterial über diese Frage noch zu spärlich, um daraus Schlüsse oder wenigstens qualitative Regeln abzuleiten. Es sind schon einige Versuche in dieser Richtung gemacht worden, aber im Augenblick fehlen noch genügende experimentelle Beweise.

6. Einteilung der Mischkatalysatoren.

Es gibt bis jetzt noch keine Einteilung der Mischkatalysatoren, die vollkommen zufriedenstellend wäre und alle die zahlreichen Arten von Mischkatalysatoren so berücksichtigt, daß sie ganz allgemein auf die Konstitution der Katalysatoren eingestellt ist, unabhängig von dem Reaktionstypus. Eine solche systematische Einteilung ist zweifellos schwierig, weil man ja sagen kann, daß es keinen Stoff gibt, der nicht bei irgendeiner Reaktion katalytisch wirkt. Das Problem vereinfacht sich, wenn man als Katalysatoren nur solche Systeme betrachtet, die eine außerordentlich *erhöhte* katalytische Wirksamkeit zeigen.

Es folgt dann aus der Betrachtung einer sehr großen Zahl von Mischkatalysatoren, daß es typische Fälle gibt, in denen die vorhandenen Komponenten in einer besonderen Weise miteinander verknüpft sind.

Eine erste Einteilung kann auf Grund der *Grobstruktur* gemacht werden.

---

[1] Z. CSUROS: Müegyetemi Közlemények **1947**, 110. — Z. CSUROS, K. ZECH, I. GÉKZY: Hung. Acta chim. **1** (1946), 1. — Z. CSUROS, K. ZECH, T. PFLIEGEL: Hung. Acta chim. **1** (1946), 24.

[2] G.-M. SCHWAB, F. ROST, L. RUDOLPH: Kolloid-Z. **68** (1934), 157.

Wie wir schon früher betont haben, kann man die Mischkatalysatoren in drei Hauptklassen einteilen:

1. Verstärkte Katalysatoren (verstärkte Kontakte),
2. Katalysatoren auf Trägern (Trägerkontakte),
3. Mehrkatalysatorenkontakte.

Zur ersten Klasse gehören alle Katalysatoren, bei denen sich größere oder kleinere (oder manchmal ganz kleine) Mengen von Stoffen (Verstärkern) vorfinden, die durch ihre Anwesenheit die katalytische Wirksamkeit des Hauptbestandteils des Katalysators (des Hauptkontaktstoffs) erhöhen. Auch haben wir schon gesehen, daß die Verstärker unterteilt werden können in *einfache Verstärker* und *Wechselverstärker*, je nachdem, ob sie allein katalytische Eigenschaften bei der betrachteten Reaktion haben oder nicht, man kann auch einteilen in *chemische Verstärker* und *strukturelle Verstärker*, je nachdem, ob sie den Hauptkontaktstoff verstärken, ohne seine spezifische Oberfläche zu vergrößern oder unter beachtlicher Vergrößerung.

Wir haben jedoch allen solchen Einteilungen eine andere vorgezogen, die auf der *Form* beruht, in der der Verstärker sich im Katalysator *verteilt* befindet, insofern als seine Wirkung auf den Kontakt vorwiegend auf dieser Verteilungsart beruht.

Unter diesem Gesichtspunkt kann der Verstärker molekular oder in Molekelaggregaten verteilt sein. Im ersten Falle haben wir es mit *molekular verteiltem Verstärker* oder einfach *Molekularverstärkern* oder *Gitterverstärkern* zu tun, im zweiten Falle mit Katalysatoren mit *aggregativ verteiltem Verstärker* oder kürzer mit *Aggregativverstärkern* oder *Außergitterverstärkern*. Ferner haben wir im ersten Fall meistens homogene Mischkontakte, im zweiten Fall heterogene.

Die erste Gruppe kann weiter danach unterteilt werden, ob die Verstärkermolekeln in *fester Lösung* oder in einer *chemischen Verbindung* oder in einer *Chemisorptionsschicht* im Hauptkontaktstoff verteilt sind. Von diesem Gesichtspunkt aus unterteilen wir die molekular verstärkten Kontakte in

feste Lösungen,
chemische Verbindungen,
Adsorptionsverbindungen,

und entsprechend die Molekularverstärker in

gelöste Verstärker,
chemisch gebundene Verstärker,
adsorbierte Verstärker oder Oberflächenverstärker.

In allen diesen Fällen *deformiert* entweder der Verstärker das Kristallgitter des Hauptkontaktstoffs (Fall der festen Lösung), oder er bewirkt die Bildung eines *neuen besonderen* Kristallgitters (chemisch gebundene Verstärker), oder endlich er ändert die Gitterstruktur an der *Oberfläche* (Chemisorption). Dies rechtfertigt den schon weiter oben von uns für diese Arten von Verstärkern vorgeschlagenen Namen Gitterverstärker. Dabei umfaßt die erste Untergruppe *alle* festen Lösungen.

Weil im allgemeinen Stoffe von ähnlicher chemischer und kristallographischer Struktur feste Lösungen geben, so ist es häufig so, daß der gelöste Verstärker ein *Wechselverstärker* ist. Da im allgemeinen außer den freien Metallen nur solche Festkörper Mischkristalle bilden, die gemeinsame Anionen oder Kationen haben,

so kann man weiterhin diese Arten von Katalysatoren einteilen in *Metalle, Metalloxyde, Salze* usw.

Die zweite Untergruppe der homogenen Mischkatalysatoren enthält die Katalysatoren mit chemisch gebundenem Verstärker (chemische Verbindungen). In diesem Fall überträgt nämlich, wie wir noch sehen werden, ein gegebener Stoff seine eigene katalytische Wirksamkeit auch auf seine *Verbindungen*, zuweilen sogar in gesteigertem Maße. Voraussetzung ist, daß es sich um Verbindungen handelt, die die Elektronenstruktur der Ausgangsstoffe nicht viel verändert enthalten (z. B. Verbindungen zwischen Oxyden mit nicht zu sehr verschiedener Basizität).

So haben wir schon im ersten Kapitel gesehen, daß es Fälle gibt, in denen chemische Verbindungen als echte Mischkatalysatoren und nicht als Einstoffkatalysatoren anzusehen sind. Es handelt sich nicht um sehr zahlreiche Fälle, aber um solche, die ein besonderes technisches Interesse beanspruchen (z. B. Vanadium-Katalysatoren für die SO_3-Synthese).

Die dritte Untergruppe enthält Katalysatoren, die durch die Einwirkung oder die *Adsorption* kleiner Mengen eines Verstärkers an einem Hauptkontaktstoff gebildet werden (Katalysatoren mit adsorbiertem Verstärker). Dieser Fall könnte auch zu den Außergitterverstärkern gerechnet werden, wenn man die *Verbindung* selbst zwischen Verstärker und Hauptkontaktstoff als den Verstärker ansieht.

Wenn man bedenkt, daß diese Katalysatoren den Verstärker nur auf der Oberfläche bzw. oft nur in monomolekularer Schicht tragen, so wird man zweifeln, ob sie als echte homogene Mischkontakte aufgefaßt werden können. Deshalb haben wir es vorgezogen, diese Gruppe zu den *heterogenen* Mischkontakten zu schieben. Zu dieser Untergruppe gehören die meisten der sogenannten chemischen Verstärker, zumal da häufig die Adsorptionsschichten keine Zunahme der spezifischen Oberfläche des Kontakts bewirken, sondern lediglich seine Wirksamkeit erhöhen.

Ohne Zweifel ist die Gruppe der „außergitterverstärkten" Kontakte die zahlreichste. Man teilt sie nach der Natur des Hauptkontaktstoffs ein in *Metallkatalysatoren, Oxydkatalysatoren, Salzkatalysatoren.*

In einer zweiten wichtigen Klasse können wir alle *Trägerkatalysatoren* unterbringen. Sie unterscheiden sich von den Katalysatoren mit Verstärker nicht nur in den Mengenverhältnissen. Im allgemeinen ist ja der Verstärker in kleiner Menge, verglichen mit dem Hauptstoff, zugegen und der Träger zu einem größeren Anteil. Der Träger hat tatsächlich auch noch die Funktion einer Aufrechterhaltung der Kristallite des Katalysators. Er ist gewöhnlich ein poröser Stoff mit Makroporen (Kieselgur ist ein typisches Beispiel), in denen die einzelnen Kristallkeime sich ohne Überdeckungen und Verschmelzungen einnisten können. Seine Funktion gleicht hierin derjenigen vieler Verstärker und ist zuweilen ihr auch überlegen, da sie praktisch den Katalysator besser auszunutzen erlaubt.

Wie wir gesehen haben, bestehen die Methoden der Herstellung von katalytischen Massen auf Trägern im allgemeinen in der Niederschlagung des Katalysators auf dem Träger (durch Fällung, Eindampfen usw. mit nachfolgender Oxydation oder Reduktion), ohne daß der Träger praktisch eine chemische oder physikalische Veränderung erfährt. Die einzelnen Körner des Kontakts behalten meist Größe und Form der Trägerkörner bei, auch wenn sie sich zu Aggregaten größerer Abmessungen vereinigen, und dies gibt den Unterschied gegenüber den Katalysatoren mit Verstärker.

Wir haben die Trägerkontakte in drei Gruppen eingeteilt:

Kontakte mit katalytisch *inaktivem* Träger,
Kontakte mit katalytisch *aktivem* Träger,
am Träger *adsorbierte* Katalysatoren.

Diese Einteilung hat keine grundlegende Bedeutung, ist aber für die Beschreibung nützlich. Die beiden ersten Gruppen enthalten Kontakte, in denen der Katalysator auf dem Träger grob verteilt ist. Die dritte Gruppe dagegen enthält Kontakte, wo der Katalysator größtenteils auf der ganzen Trägeroberfläche oder einem Teil davon molekular verteilt ist.

Endlich haben wir die Katalysatoren mit inaktivem Träger noch nach der *chemischen Konstitution* des Trägers eingeteilt, während die mit aktivem Träger nach der *Katalyse* eingeteilt werden, die sie verstärken.

Einen besonderen Typ der Mischkatalysatoren stellen die *kolloidalen* Katalysatoren dar, bei denen die Adsorption verschiedener Molekeln an der Oberfläche die Flockung verhindert und so eine große Oberfläche und Wirksamkeit aufrechterhält. Unter diesem Gesichtspunkt könnten diese Katalysatoren als Katalysatoren mit adsorbiertem Verstärker eingereiht werden. Bedenkt man jedoch, daß sie meistens durch Zufügen von Kolloiden zum Hauptkontaktstoff hergestellt werden, so wird doch die kolloidale Dispersion des Katalysators von den Kolloiden bestimmt. Wir haben deshalb geglaubt, diese Kontakte als eine vierte Gruppe von Trägerkontakten behandeln zu müssen, indem wir sie als Katalysatoren *auf kolloidalen Trägern* betrachten.

Es ist selbstverständlich, daß alle früher erwähnten verstärkten Katalysatoren auch noch auf Trägern aufgetragen oder mit kolloiden Trägern kolloid gelöst sein können. In einer letzten Gruppe stehen für sich die Mischkatalysatoren, die aus verschiedenen Komponenten bestehen, von denen jede eine bestimmte, aber *spezifisch verschiedene* katalytische Wirkung hat. Es gibt nämlich wichtige Fälle der Vereinigung mehrerer Katalysatoren in einer einzigen Kontaktmasse, von denen jeder eine von anderen verschiedene spezifische Wirkung hat, so daß ihre Vereinigung einen besonderen Effekt hervorbringen kann, indem in der Katalysatormasse mehrere katalytische Reaktionen entstehen, die durch ihr gleichzeitiges oder aufeinanderfolgendes Auftreten an der gleichen Molekel eine komplizierte Umlagerung erzeugen können.

In manchen wichtigen technischen Prozessen, wie z. B. bei der Hydrierung der Mineralöle, bei der Synthese höherer Alkohole aus Wassergas, bei der hydrierenden Polymerisation der Olefine oder bei der Synthese von Diolefinen aus einwertigen Alkoholen, treten gleichzeitig im gleichen Apparat mehrere katalytische Reaktionen auf, die die Erreichung besonderer technischer Ergebnisse erlauben. So hängt z. B. bei der Hydrierung der Mineralöle die erhöhte Oktanzahl des erhaltenen Benzins von der gleichzeitigen Anwesenheit hydrierender, krackender und polymerisierender Katalysatoren ab.

In einzelnen Fällen ist die katalytische Masse eine einfache Mischung von Katalysatoren mit spezifischer Wirkung, aber in den interessanteren Fällen liegen die verschiedenen Komponenten *in besonderer Form* vor, so daß gleichzeitig mit ihrer spezifischen Wirkung eine Verstärkerwirkung auf die anderen spezifisch verschiedenen Komponenten verständlich wird.

Solche Katalysatoren bezeichnen wir als „*Mehrkatalysatorenkontakte*“ (gemischte Katalysatoren) oder *polyaktive* Katalysatoren (mehrfach wirkende oder Mehrfachkatalysatoren). Sie sind eingeteilt worden je nach den spezifischen katalytischen *Wirkungen* der verschiedenen Komponenten.

II. Verstärkte Katalysatoren.

a) Verstärker und Wechselverstärker.

Die Unterscheidung zwischen Verstärkern und Wechselverstärkern geht auf TAYLOR und PEASE[1] zurück. Sie ist nicht von wesentlicher Bedeutung für den Mechanismus der Verstärkungserscheinung. Auch vom Standpunkt der Wirksamkeit eines Katalysators zeigt sich ein Wechselverstärker durchaus nicht immer als wirksamer, als ein gewöhnlicher Verstärker. Das geht auch daraus hervor, daß in gewissen wichtigen technischen Prozessen, bei denen systematische Versuche an vielen Hunderten von verschiedenen Katalysatoren gemacht worden sind, in vielen Fällen Katalysatoren gewählt wurden, die keinen Wechselverstärker enthalten, und es ist doch natürlich, daß man in der Praxis die aktivsten und haltbarsten Katalysatoren benutzt hat.

Wenn wir hier die Oberflächenverstärker für eine spätere Besprechung beiseite lassen, so sind wir, wie schon betont, der Ansicht, daß bei „Gitter- und Außergitterverstärkern" der Mechanismus der Verstärkung, welcher Art auch immer der Verstärker sei, eng mit der Wirkung von *Gitterstörungen* verbunden ist, wobei man diesem Wort eine recht weite Bedeutung zumißt.

Damit ein Kristall gar keine Gitterstörungen aufweist, müßte er aus einem ganz reinen Stoff bestehen und theoretisch vollkommen homogen und von unendlicher Ausdehnung sein. Schon die Tatsache der begrenzten Ausdehnung erzeugt an der Grenzfläche des Kristalles anomale Kraftfelder, die eine gewisse, wenn auch begrenzte Gitterstörung hervorbringen.

Dies zeigt die Tatsache, daß man, wenn man zu dem Grenzfall ganz kleiner Kristalle von der Größenordnung von 10 Atomen übergeht, mit Röntgenstrahlen oder Elektronenstrahlen Gitterkonstanten beobachtet, die von denen normaler Kristalle verschieden sind. Diese Art von Gitterstörung hängt nicht nur von der Größe der Kristalle, sondern auch von ihrer Bildungsweise ab.

Deshalb erzeugt ein Verstärker eine Gitterstörung nicht nur dann, wenn er in feste Lösung eintritt oder sich mit der Oberfläche des Einkristalls des Hauptkontaktstoffs verbindet, sondern auch schon, wenn er sich zwischen die Kriställchen einlagert und so die Rekristallisation verhindert und physikalisch unstabile Zustände stabilisiert.

Außer dieser Gitterstörung, die einen sehr begrenzten Einfluß auf die Gitterkonstante hat, können sich recht viel bedeutendere Gitterverzerrungen einstellen, wenn der Verstärker in feste Lösung eintritt oder Oberflächenverbindungen bildet.

Hiervon haben wir in dem Kapitel „Feinstruktur der Mischkontakte" schon gesprochen (S. 427). Wir sind damals zu der Unterscheidung zwischen Gitterverstärkern und Außergitterverstärkern gelangt.

Gitterverstärker, die sich als *Wechselverstärker* verhalten, sind ziemlich häufig, z. B. in Katalysatoren aus festen Lösungen von Metallen (Ni-Cu, Ni-Fe, Co-Ni, Cu-Ag usw.) oder gleichwertigen Oxyden (Al_2O_3-Cr_2O_3, MgO-ZnO usw.), und dies ist auch logisch, wenn man bedenkt, daß die Isomorphie sich im allgemeinen zwischen Atomen oder Ionen benachbarter Größe äußert, die gleiche Ladung und deshalb meist starke physikalische und chemische Ähnlichkeiten haben. Es gibt jedoch Katalysatoren aus festen Lösungen (z. B. ZnO-MgO für die Methanolsynthese), wo man nicht von Wechselverstärkern sprechen kann. In unserem Beispiel ist ja MgO allein kein Katalysator für die Methanolsynthese.

[1] H. S. TAYLOR, J. PEASE: J. physic. Chem. 24 (1920), 241.

Es gibt auch viele Wechselverstärker, die wirken, *ohne* in das Kristallgitter des Hauptkontaktstoffs einzutreten, wenn auch die typischsten Wechselverstärker zu der ersten Gruppe gehören. Beispiele für die zweite Gruppe sind die Katalysatoren Cu-ZnO für Hydrierungen, Al_2O_3-ThO_2 und Ce_2O_3-ThO_2 für Wasserabspaltungen, SnO_2-V_2O_5 und Ag_2O-V_2O_5 für Oxydationen. Wir werden jetzt nach unserer Einteilung der Mischkatalysatoren die einzelnen Fälle von Wechselverstärkern, die es gibt, der Reihe nach besprechen, ohne sie nach den allgemeinen Typen zu unterscheiden, zu denen sie gehören. Ihr Wirkungsmechanismus fällt nämlich, wie wir gesehen haben, in den allgemeinen Rahmen der Verstärker.

b) Allgemeine Kennzeichen der Gitter- und Außergitterverstärker.

Nach dem in den früheren Kapiteln Gesagten ist es klar, daß die Verstärker, seien es Gitter- oder Außergitterverstärker, zusammen einige allgemeine Kennzeichen haben müssen, die es erlauben, a priori eine Angabe über ihre größere oder kleinere Eignung zur Verstärkung eines Katalysators zu machen.

Es gibt in der Tat Stoffe, die besonders geeignet sind, als Verstärker zu wirken, auch bei Reaktionen, für die sie selbst nicht katalytisch wirken. So findet man gewisse Oxyde (z. B. des Chroms und des Aluminiums) als Verstärker für die verschiedensten Reaktionen im Gebrauch.

Besagte allgemeine Kennzeichen können wie folgt zusammengestellt werden:

1. Hoher Schmelzpunkt und deshalb geringe Tendenz zur Diffusion im festen Zustand oder zur Rekristallisation.

2. Erhältlichkeit in einem beträchtlich *dispersen* physikalischen Zustand sowie Beständigkeit einer amorphen oder doch unvollkommen kristallinen Struktur unter den Gebrauchsbedingungen.

3. Abwesenheit von Veränderungen infolge Reaktion mit den Teilnehmern der zu katalysierenden Umsetzung und mit dem Katalysator selbst.

Um die Bedeutung des Kennzeichens *2* zu beweisen, haben wir bereits in den vorhergehenden Kapiteln genug gesagt.

Was die Kennzeichen *1* und *3* anlangt, so sind sie von einem gewissen Gesichtspunkt aus miteinander verknüpft, insofern, als sowohl die Rekristallisation als auch die Reaktionen zwischen festen Phasen von der thermischen Bewegung der Atome in den Kristallen abhängen. TAMMANN[1] hat eine empirische Regel angegeben über die Temperatur (t_z) des beginnenden Zusammenbackens der Kristalle als Funktion der Schmelztemperatur (t_f).

Diese Regel ist verschieden, je nachdem, ob es sich um Metalle oder Oxyde oder mehr oder weniger komplexe Salze handelt. So lautet sie für Metalle:

$$t_z = 0{,}33\ (t_f + 273) - 273,$$

für Oxyde und einfache Salze:

$$t_z = 0{,}57\ (t_f + 273) - 273$$

und für sehr komplexe Verbindungen (Silikate usw.):

$$t_z = 0{,}88\ (t_f + 273) - 273.$$

Diese Temperatur t_z ist also sehr nützlich, um die Güte eines Verstärkers vorauszusehen. Nehmen wir z. B. unter den dreiwertigen Oxyden drei, die sich

[1] G. TAMMANN: Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925), 21; **157** (1926), 321. — G. TAMMANN, A. SWORYKIN: Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928), 46.

in den chemischen, physikalischen und kristallographischen Eigenschaften erheblich ähneln, nämlich Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cr_2O_3. Ein Vergleich ergibt, daß das Eisenoxyd mit seinem relativ niedrigen Schmelzpunkt und daher seiner erheblichen Tendenz zur Rekristallisation ein schlechter Verstärker ist, verglichen mit den beiden anderen, während es ein höheres Molekulargewicht und daher eine bessere Eignung als Hauptkatalysator hat. Ein Vergleich des Eisenoxyds mit den anderen Sesquioxyden wird jedoch eingeschränkt dadurch, daß es unter bestimmten Bedingungen reduzierbar ist und daher selbst bei Oxydations- und Reduktionsreaktionen katalytische Wirksamkeit besitzt.

Der Vergleich ist klarer zwischen Aluminiumoxyd und Chromoxyd, die beide hohe Schmelzpunkte haben. Das Chromoxyd hat wegen seiner höheren Rekristallisationstemperatur eine stärkere Tendenz, amorph zu bleiben, und ist deshalb ein wirksamerer Verstärker als das Aluminiumoxyd.

Auch die Oxyde der Seltenen Erden mit ihren hohen Schmelz- und daher Rekristallisationstemperaturen sind ausgezeichnete Verstärker. In Tabelle 12 ist nur der Schmelzpunkt des Lanthanoxyds aufgeführt, da diejenigen der anderen Oxyde nicht bekannt sind; bei der großen Ähnlichkeit zwischen allen Elementen dieser Gruppe kann jedoch der Schmelzpunkt nicht sehr verschieden sein.

Unter den Oxyden der zweiwertigen Metalle (Tabelle 11) ist einer der besten Verstärker das Magnesiumoxyd, das manchmal auch als Träger verwandt wird. Gut ist auch Berylliumoxyd. Zinkoxyd hingegen wird fast nie als Verstärker (höchstens als Wechselverstärker) benutzt, ebenso das sehr flüchtige Cadmiumoxyd und auch nicht die Oxyde vom Nickel, Cobalt und Eisen, die, wie wir sehen werden (Kap. II B 1, S. 543ff.), zu leicht reduzierbar sind, wenn man auch Nickeloxyd als Verstärker des metallischen Nickels erkannt hat[1].

Manchmal werden auch Erdalkalioxyde, besonders das Bariumoxyd, als Verstärker benutzt, aber selten im freien Zustand wegen ihrer Basizität und ihrer erhöhten Reaktionsbereitschaft. Vorzüglich werden die Erdalkalioxyde als verbundene Verstärker benutzt (Calciumvanadat, Bariumchromit). Calciumoxyd wird als Verstärker von Dehydrierungskatalysatoren (Cr_2O_3 und ZnO) bei der technischen Herstellung von Styrol aus Äthylbenzol angewandt.

Unter den Oxyden vierwertiger Elemente rechtfertigt die äußerst hohe Schmelztemperatur von Thorium- und Zirkoniumoxyd ihre besondere Wirksamkeit als Verstärker. Uran- und Ceroxyd, die eine ähnlich hohe Schmelztemperatur haben wie Al_2O_3 oder Cr_2O_3, können nur in Einzelfällen als Verstärker genommen werden, weil ihr leichter Valenzwechsel sie weniger stabil macht und ihnen manchmal besondere katalytische Wirkungen erteilt, die den Verlauf von bestimmten zu katalysierenden Reaktionen stören können.

In den Tabellen 11 ÷ 14 sind die Oxyde, die gewöhnlich als Verstärker dienen, *kursiv* gedruckt.

Auch für andere Verbindungen als Oxyde gilt das, was wir über den Zusammenhang von Verstärkung und Schmelzpunkt gesagt haben. Es ist unnötig, nach den obigen Ausführungen hierbei noch zu verweilen.

Natürlich ist es nicht allein der Schmelzpunkt, der von Einfluß auf die aktivierende Wirkung eines Verstärkers ist, sondern man muß auch gewisse *chemische Eigenschaften* der verschiedenen Stoffe beachten. So ist z. B. unter den schon zitierten Oxyden von Chrom und Aluminium das letztere im allgemeinen ein weniger wirksamer Verstärker als das erste, nicht nur wegen seines tieferen Schmelzpunkts, sondern auch deshalb, weil es ausgeprägtere saure

[1] S. MEDSFORTH: J. Soc. chem. Ind. **42** (1923), 423.

Eigenschaften hat und daher leichter Salze bildet. Dieses äußert sich hauptsächlich nicht so sehr in Metallkatalysatoren, wo die beiden Oxyde keine großen Unterschiede zeigen, als vielmehr in Oxydkatalysatoren, wo der Hauptkontakt-

Tabelle 11 bis 14. *Die untersuchten Oxyde, nach steigenden Schmelzpunkten geordnet.*

Oxyde Me_2O			Oxyde MeO und Me_2O_2			Oxyde MeO_2 und Me_2O_4			Oxyde MeO_2 und Me_2O_4		
Hg_2O	zers.	100°C	NbO		—	Os_2O_3	zers.		WO_2		—
Au_2O	zers.	205°C	CrO		—	Pr_2O_3	zers.		ZnO_2		—
Ag_2O	zers.	300°C	GaO		—	Ru_2O_3		—			
Tl_2O		300°C	InO		—	Sm_2O_3		—	Oxyde Me_2O_5		
Cs_2O	zers.	360°C	OsO		—	Sc_2O_3		—			
Rb_2O	zers.	400°C	RhO		—	Tb_2O_3		—	Bi_2O_5	zers.	150°C
Ga_2O	zers.	500°C	TeO	zers.		Yb_2O_3		—	As_2O_5	zers.	315°C
Li_2O	subl.	1000°C	VO		—				P_2O_5	subl.	358°C
Cu_2O		1235°C							Ru_2O_5	zers.	365°C
Na_2O	subl.	1275°C	Oxyde MeO_2 und Me_2O_4			Oxyde MeO_2 und Me_2O_4			Sb_2O_5	zers.	450°C
K_2O		—							V_2O_5		800°C
In_2O		—	P_2O_3		24°C	P_2O_4	subl.	180°C	Ta_2O_5	zers.	1470°C
Pd_2O	zers.		Au_2O_3	zers.	160°C	PdO_2	zers.	200°C	Nb_2O_5		1470°C
			As_2O_3		313°C	Rb_2O_4		280°C			
Oxyde MeO und Me_2O_2			Pb_2O_3	zers.	360°C	PbO_2	zers.	290°C	Oxyde MeO_3		
Ag_2O_2	zers.	100°C	Cs_2O_3	zers.	400°C	CrO_2	zers.	300°C			
Au_2O_2	zers.	180°C	K_2O_3		430°C	K_2O_4		400°C	SO_3		62°C
Cs_2O_2		400°C	Rb_2O_3		470°C	PtO_2	zers.	430°C	SeO_3	zers.	120°C
Na_2O_2	zers.	460°C	Ir_2O_3	zers.	500°C	BaO_2		450°C	CrO_3	zers.	197°C
K_2O_2		490°C	B_2O_3		577°C	TeO_2	subl.	450°C	MoO_3	zers.	795°C
HgO	zers.	500°C	Ni_2O_3	zers.	600°C	MnO_2		535°C	*WO_3*		1473°C
PtO	zers.	550°C	Sb_2O_3		656°C	Cs_2O_4	zers.	600°C	CeO_3		—
Rb_2O_2		600°C	Tl_2O_3		717°C	OsO_2		650°C	TeO_3	zers.	
GeO	subl.	710°C	In_2O_3	zers.	850°C	Sb_2O_4	zers.	1060°C	TiO_3		—
SnO	zers.	700 bis 950°C	Bi_2O_3		860°C	GeO_2		1115°C	UO_3	zers.	
			Co_2O_3	zers.	900°C	SnO_2		1127°C			
PdO	zers.	877°C	Mn_2O_3	zers.	1080°C	*TiO_2*	zers.	1640°C	Verschiedene Oxyde		
PdO		888°C	Rh_2O_3		1100°C	*SiO_2*		1715°C			
CdO	zers.	900 bis 1000°C	Fe_2O_3		1560°C	*CeO_2*		1950°C			
			Ce_2O_3		1692°C	V_2O_4		1967°C	OsO_4		40°C
CuO	zers.	1026°C	Ga_2O_3		1900°C	*UO_2*		2176°C	ReO_4		150°C
FeO		1420°C	Nd_2O_3		1900°C	*ZrO_2*		2715°C	PrO_4		—
MnO		1650°C	V_2O_3		1970°C	HfO_2		2812°C	RuO_4	flüss.	
TiO		1750°C	*Cr_2O_3*		1990°C	*ThO_2*		3050°C	Re_2O_7		220°C
ZnO	subl.	1800°C	*Al_2O_3*		2045°C	NbO_2		—	Ru_4O_9		440°C
BaO		1923°C	Ti_2O_3		2130°C	IrO_2	zers.		Sm_4O_9		—
CoO		1935°C	La_2O_3		2315°C	MoO_2		—	Pb_3O_4	zers.	500°C
NiO		2090°C	Y_2O_3		2410°C	PrO_2		—	Fe_3O_4		1538°C
SrO		2430°C	Dy_2O_3		—	ReO_2		—	Mn_3O_4		1705°C
CaO		2570°C	Er_2O_3		—	RhO_2		—	Co_3O_4		—
BeO		2580°C	Eu_2O_3		—	RuO_2	zers.		Ni_3O_4		—
MgO		2800°C	Gd_2O_3		—	SrO_2	zers.		Pt_3O_4	zers.	
			Mo_2O_3		—	TaO_2		—	U_3O_8	zers.	

stoff mit Al_2O_3 leichter ein Salz bilden kann (Spinellbildung) als mit Cr_2O_3. Hierauf können auch noch die kleinen Alkalimengen von Einfluß sein, die wegen unvollständigen Auswaschens im Katalysator verbleiben und offenbar durch

die Bildung intermediärer Alkalialuminate die Salzbildung des Aluminiumoxyds begünstigen.

Das Gesagte gilt besonders für solche Verstärker, die selbst keine katalytische Wirkung haben. Bei Wechselverstärkern treten nämlich andere Faktoren ins Spiel, die das Rekristallisationsvermögen beeinflussen oder sich ihm überlagern und einen überwiegenden Einfluß ausüben können.

Es gibt hiervon einige deutliche Ausnahmen; z. B. beobachtet man bei *Metallkatalysatoren* mit einem rein metallischen Verstärker zuweilen, daß Metalle von niedrigem Schmelzpunkt solche von hohem Schmelzpunkt durch Bildung fester Lösungen aktivieren. Ein anderes Beispiel ist der Katalysator Cu-ZnO für die Methanolsynthese, wo Zinkoxyd, an sich im allgemeinen kein guter Verstärker, für die Aktivierung des Kupfers sehr wirksam ist.

In manchen anderen Fällen wieder kann die Zunahme der Aktivität in Mischkatalysatoren auch an Erscheinungen liegen, die mit der *Herstellungsmethode* verknüpft sind. So können Mischungen Ni-Cu bessere Hydrierungskatalysatoren sein als reines Nickel, wahrscheinlich deshalb, weil der Zusatz von Kupferoxyd zum Nickeloxyd dessen Reduktion erleichtert, und zwar bei so tiefer Temperatur, daß sehr instabile und deshalb sehr wirksame Aktivzentren erhalten bleiben.

Stoffe mit *niedrigem Schmelzpunkt* wirken häufiger als Gifte wie als Verstärker (s. Kap. „Vergiftung" in Band VI dieses Handbuchs). Einige Ausnahmen sind nur scheinbar. Zum Beispiel wirkt in Katalysatoren Fe_2O_3-Bi_2O_3 für Ammoniakverbrennung zu Stickoxyd das Wismutoxyd nur deshalb günstig, weil es die katalytische Wirkung des Eisenoxyds mäßigt und so die weitergehende Zersetzung der gebildeten Stickoxyde zu Sauerstoff und Stickstoff hemmt.

Armstrong und Hilditch[1] beobachteten, daß die leicht schmelzbaren Alkalicarbonate auf die Nickelkatalysatoren der Phenolhydrierung eine verstärkende Wirkung haben, und schrieben dies einer echten Verstärkung des Katalysators zu. Dies könnte jedoch auch durch die Überlegung erklärt werden, daß die Alkalien auf das sauer reagierende Phenol eine Adsorption ausüben. Dann hätte das Alkali anstatt der Funktion, die katalytische Wirkung des Nickels zu erhöhen, mehr diejenige eines Überträgers von Phenol an den Katalysator.

Ähnlich erklärt man, wie wir noch sehen werden, die Einwirkung von Alkali auf die Ammoniakkontakte. Bei all dem handelt es sich aber um Einzelfälle, zu deren Studium wir bei den einzelnen Katalysatoren und in dem Kapitel Oberflächenverstärker noch Gelegenheit haben werden.

c) Eucoaktive Zusammensetzung.

Eine für die Anwendung eines Katalysators praktisch recht wichtige Tatsache ist die Veränderlichkeit seiner Wirkung in Abhängigkeit von der *Menge des Verstärkers*, ob dies nun ein Wechselverstärker ist oder nicht, ein Gitter- oder ein Außergitterverstärker.

Eigentlich haben wir diese Veränderlichkeit schon im ersten Kapitel auf Grund der Darstellung von Mittasch[2] gesehen, wo sehr häufig die Kurven durch ein Maximum gingen, sowohl bei Einfachverstärkern als auch bei Wechselverstärkern. Im strengsten Sinn des Wortes jedoch müßte ein Verstärker, um diese Bezeichnung zu verdienen, die Wirksamkeit des Kontakts ausschließlich

[1] E. F. Armstrong, T. P. Hilditch: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 102 (1922), 21.
[2] A. Mittasch: Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926), 13.

erhöhen und ihn so an den Punkt bringen, wo sie maximal ist. Trotzdem aber spricht man vor allem im Falle von Wechselverstärkern auch dann von Verstärkung, wenn man das erwähnte Maximum nicht klar findet, sondern nur die Wirksamkeit der Mischkontakte *größer ist als der additiv* gerechnete Wert.

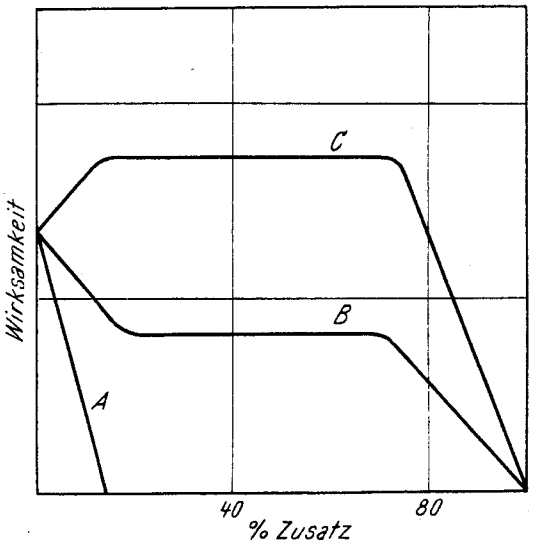


Abb. 10. Verbindungsbildung im Zweistoff-Katalysator. *A* Die Verbindung ist unwirksam, *B* die Verbindung ist weniger wirksam als die linke Komponente, *C* die Verbindung ist wirksamer als die linke Komponente. (Nach GRIFFITH.)

Die Wichtigkeit eines Maximums in der Aktivitäts-Zusammensetzungskurve ist zuerst hauptsächlich von GRIFFITH und neuerdings von IPATIEFF aufgezeigt worden, wenn auch viele Autoren Zweikomponenten-Systeme gründlich und ausreichend auf ihre katalytische Wirkung hin untersucht haben.

GRIFFITH[1] unterscheidet vor allem zwei Fälle, je nachdem, ob die Komponenten eine Verbindung bilden können (z. B. MnO-Cr_2O_3, die einen Spinell, Fe-Mo, die eine intermetallische Phase, Ag_2O-MnO_2, die eine salzartige Verbindung bilden usw.) oder auch nicht (Fe-Al_2O_3, Cu-Ni usw.). Die beiden Fälle sollen sich verschieden darstellen hinsichtlich der Aktivitätskurve als Funktion der Zusammensetzung.

Der erste Fall (Abb. 10) ist, wenn wir von der Möglichkeit absehen, daß die Verbindung unwirksam oder weniger wirksam ist als eine der Komponenten oder beide (Kurve *A* und *B*), durch eine breite Zone maximaler Wirksamkeit gekennzeichnet (Kurve *C*). Dies ist der sehr typische und wichtige Fall der Katalysatoren ZnO-Cr_2O_3 (s. S. 593), für die außerdem die Breite und Höhe dieser Zone von den Herstellungsverfahren des Katalysators abhängt.

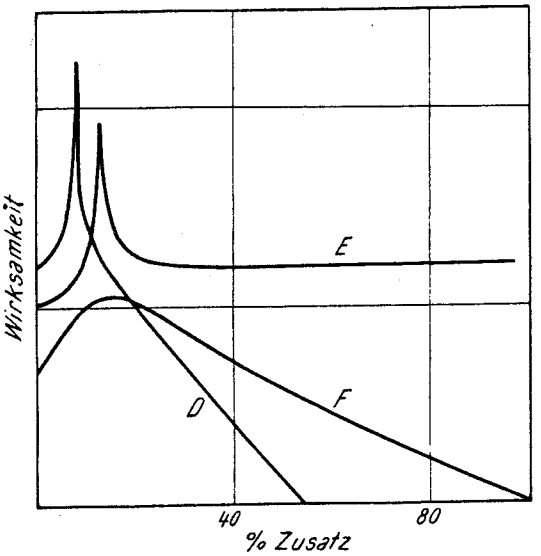


Abb. 11. Verstärkerwirkungen. *D* Der Verstärker ist selbst unwirksam, *E* der Verstärker besitzt eine eigene Wirksamkeit, *F* die Versuchsdaten legen den Verlauf nicht eindeutig fest. (Nach GRIFFITH.)

Der zweite Fall ist viel wichtiger (Abb. 11), weil man nach GRIFFITH schon bei verhältnismäßig kleinen Verstärkermengen ein spitzes Maximum beobachten soll, und zwar sowohl bei Einfachverstärkern (Kurve *D*) als auch bei Wechselverstärkern (Kurve *E*). Daß viele Autoren keine Spitze gefunden haben, sondern eine Kurve von der Art *F*, kommt nach GRIFFITH von ungenügenden Versuchsdaten. Es könnte aber auch von einer nicht vollkommenen Verteilung des Verstärkers herrühren.

GRIFFITH selbst hat in einer Reihe von Arbeiten über Hydrierung und thermi-

[1] R. H. GRIFFITH: The Mechanism of Contact Catalysis, S. 64. London: Oxford University Press, 1936.

sche Spaltung von Kohlenwasserstoffen[1] das Auftreten solcher spitzer Maxima nachgewiesen (z. B. Abb. 12); ein ebensolches Maximum findet man nun bei derselben Katalysatorenzusammensetzung auch für die Adsorption der Kohlenwasserstoffe (nicht aber des Wasserstoffs) an denselben Katalysatoren. Die Tatsache aber, der GRIFFITH die meiste Bedeutung beimißt, ist die, daß die Spitzen immer bei derselben Verstärkermenge auftreten: bei 4 Atomprozent für die Oxyde und 2 Atomprozent für die Metalle, wie auch aus den Zahlen der Tabelle 15 hervorgeht.

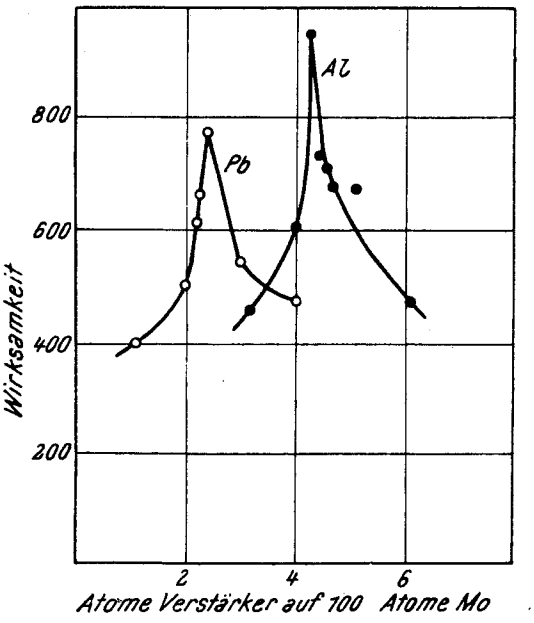


Abb. 12. Verstärkung von Molybdänoxydkatalysatoren für die Hexanspaltung bei 500°. (Nach GRIFFITH.)

Dieses Wirksamkeitsmaximum soll auch von anderen Erscheinungen begleitet sein, z. B. von einem Dichtemaximum des Katalysators (Tabelle 16), jedoch nicht von einem Extremum der Aktivierungsenergie oder der wirksamen Oberfläche.

Noch interessanter sind die Befunde von IPATIEFF, der gezeigt hat, daß bei

Tabelle 15. *Maximale Wirksamkeit von verstärkten Molybdänkatalysatoren für die Hexanzersetzung.* (Nach GRIFFITH und Mitarbeitern.)

Verstärker Oxyde oder Metalle	Optimale Konzentration (Atomprozent)	Wirksamkeit
Na	4,3	694
Cr	4,3	898
Ce	4,25	618
Al	4,6	950
Ba	4,5	833
B	4,3	844
Th	4,5	613
Si	4,3	825
Fe	2,1	1000
Cu	2,1	687
Pb	2,35	744

Tabelle 16. *Dichte eines Molybdän-Silicium-Oxydkatalysators bei verschiedener Zusammensetzung.* (Nach GRIFFITH und HILL.)

Zusammensetzung des Katalysators	Dichte	Zusammensetzung des Katalysators	Dichte
100 Atome Mo: 0,0 Atome Si	6,19	100 Atome Mo: 5,5 Atome Si	6,18
3	6,23	10,0	5,97
4,4	6,39		

[1] R. H. GRIFFITH, H. HOLLINGS: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **148** (1935), 189. — R. H. GRIFFITH, J. H. G. PLANT: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **148** (1935), 191. — R. H. GRIFFITH, S. G. HILL: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **148** (1935), 194. — R. H. GRIFFITH: Nature **137** (1936), 538; Trans. Faraday Soc. **33** (1937), 405.

der Hydrierung von Benzol in der Dampfphase an Kupferoxydkontakten, die noch besprochen werden sollen[1], das Wirksamkeitsmaximum auch dann auftritt, wenn keiner der beiden Stoffe für sich eine katalytische Wirksamkeit besitzt (spektralreines Kupfer katalysiert die Benzolhydrierung nicht). Er hat nicht die Bildung einer deutlichen Spitze beobachtet. Jedoch geht auf ihn die Einführung des Namens und die Entwicklung des Begriffes der „*eucoaktiven*" Zusammensetzung zurück, womit die Zusammensetzung bezeichnet wird, bei der das Wirkungsmaximum liegt.

Eine Tatsache geht offenbar aus den Arbeiten beider Autoren hervor, nämlich daß die eucoaktive Zusammensetzung für eine große Gruppe von Katalysatoren bei *kleinen Verstärkergehalten* liegt, höchstens $5 \div 10\%$. Man kann das auch in anderen Arbeiten bestätigt finden, in denen die Wirksamkeit von Mischungen untersucht wurde (z. B. Ni-Al_2O_3 und Ni-Fe[2], Cu-Pd[3], ZnO-K_2CO_3[4]).

Es ist aber gut, diesem Befund gleich eine andere Bemerkung gegenüberzustellen, nämlich die, daß die eucoaktive Zusammensetzung von der *Darstellungsmethode* des Kontakts nicht unabhängig sein kann. Es sind wohl zu unterscheiden die Fälle, wo der Verstärker nur über die Oberfläche des Katalysators verteilt ist und die, wo er auch dem Inneren beigemengt ist. Es hängt natürlich immer von der Herstellungsweise ab, ob der Hauptkontaktstoff in großen Konglomeraten und der Verstärker fein verteilt an deren Oberfläche vorliegt, in welchem Falle das Verhältnis Verstärker zu Katalysator ganz klein wird. Andererseits kann der Hauptkontaktstoff in feinster Form und der Verstärker in groben Körnern vorliegen, so daß dieses Verhältnis zunimmt.

Und wirklich werden wir noch sehen, daß z. B. bei den Methanolkontakten aus ZnO-Cr_2O_3 die eucoaktive Zusammensetzung verschieden ist, je nachdem, ob der Katalysator durch Tränken von Zinkoxyd mit Chromsäure oder durch gemeinsame Fällung der Hydroxyde gewonnen wurde.

Obendrein kann man aus den Versuchen von Griffith selbst[5] entnehmen, daß die Katalysatorzusammensetzung mit dem Wirkungsmaximum nicht für alle Reaktionen dieselbe ist, sondern sich für einige Reaktionen (Hydrierung von Phenol zu Benzol) verschiebt und auch für verschiedene Verstärker verschieden liegt. Auch aus einigen Versuchen von Ipatieff und Mitarbeitern[1] geht hervor, daß die eucoaktive Zusammensetzung eine *Funktion der studierten Reaktion* ist.

Außerdem beschränken sich die Versuche der genannten und der meisten anderen Autoren über Katalyse an binären Systemen auf die Bruttowirksamkeit des Katalysators, ohne sich um die gesamte und die aktive Oberfläche zu kümmern (Adsorptionsversuche mit He, N_2 usw., Bestimmung des temperaturunabhängigen Faktors der Arrheniusschen Gleichung) und ohne Berücksichtigung einer Messung der Aktivierungsenergie. Die Bruttoaktivität eines Kontakts hängt nämlich von diesen beiden Größen ab, und es ist schon besprochen worden, wie diese bei den verstärkten Katalysatoren sich verändern (S. 441 ff.).

---

[1] V. N. Ipatieff, B. B. Corson, I. D. Kurbatow: J. physic. Chem. **43** (1939), 589; **44** (1940), 670. — V. N. Ipatieff, B. B. Corson: J. physic. Chem. **45** (1941), 431, 440. — V. N. Ipatieff, V. Haensel: J. Amer. chem. Soc. **64** (1942), 520. — V. N. Ipatieff: Nat. Petroleum News **32** (1940), N. 32, R 280; Science **91** (1940), 605; Chim. et Ind. **45** (1941), 103; Bull. Soc. chim. France **7** (1940), 281.

[2] E. F. Armstrong, T. P. Hilditch: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 586.

[3] E. K. Rideal, W. W. Hurst: J. chem. Soc. (London) **125** (1924), 685.

[4] G. Natta, R. Rigamonti: Chim. e Ind. **18** (1936), 623.

[5] R. H. Griffith: Nature **137** (1936), 538; Trans. Faraday Soc. **33** (1937), 405.

Bei Versuchen über die Äthylenhydrierung an Silber-Kupfer-Legierungen hat RIENÄCKER[1] gezeigt, daß ein Wirksamkeitsmaximum zwischen 40 und 60 Atomprozent Silber auftritt, daß aber dieses Maximum fast ausschließlich von einer Zunahme der Kontaktoberfläche herkommt. In anderen Fällen hat man dagegen Maxima infolge einer Verminderung der Aktivierungsenergie beobachtet.

Über diesen Punkt, also über Wirkungsmaxima bei der eucoaktiven Zusammensetzung, äußert GRIFFITH selbst, obgleich er für Molybdän-Siliciumoxyd-Kontakte die Aktivierungsenergie der Wasserstoffadsorption gemessen hat, keine klare Ansicht. Weder die Aktivierungsenergie noch die Oberfläche des Katalysators zeigen singuläre Punkte im Zusammenhang mit einer eucoaktiven Zusammensetzung, sondern man findet, wie gesagt, nur ein Maximum der adsorbierten Kohlenwasserstoffmenge[2].

JULIARD[3] hat versucht, den Gang der Wirksamkeit mit der Zusammensetzung durch die Annahme zu erklären, daß sie die Summe von drei Funktionen ist, die folgendes ausdrücken: die erste $f_1(x)$ die Wirksamkeit des Katalysators allein, die zweite $f_2(x)$ die des durch den Verstärker aktivierten Katalysators und die dritte $f_3(x)$ die des durch den Katalysator aktivierten Verstärkers (x ist die molare Konzentration des Verstärkers). Diese Hypothese ist im Einklang mit der Theorie von JULIARD und HERBO, nach der die Aktivzentren eines Katalysators hauptsächlich an der Berührungsfläche der Katalysator- und Verstärkerphase liegen sollen, wobei vielfach von den beiden Reaktionsteilnehmern der eine vom Katalysator und der andere vom Verstärker adsorbiert sein soll (S. 429 und 447.) JULIARD hat bei der Dehydrierung von Cyclohexan an zahlreichen Katalysatoren (s. Abb. 39, S. 547) für die drei Funktionen die Ausdrücke gefunden:

$$f_1(x) = A\ (1 - x)$$

$$f_2(x) = A' \frac{(1-x)\,x}{k + x}$$

$$f_3(x) = B' \frac{(1-x)\,x}{l + (1-x)},$$

wo k und l Konstanten sind and A, A' und B' die spezifische Wirksamkeit des reinen Katalysators, des aktivierten Katalysators und des vom Katalysator aktivierten Verstärkers darstellen.

Er hat auch versucht, eine *theoretische Erklärung* dieser Funktionen zu geben auf Grund der Annahme, daß während der Katalysatorherstellung Teilchen des Promotors an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert werden und umgekehrt, und daß für diese Adsorptionen das LANGMUIRsche Gesetz gelte. Ein im Vergleich zu B' sehr hoher Wert von A' würde bedeuten, daß der Katalysator durch den Verstärker stark aktiviert wird, und würde einer Kurve mit Wirksamkeitsmaximum bei niederen Verstärkerkonzentrationen entsprechen. Umgekehrt bedeutet ein gegen A' hoher Wert von B', daß der Verstärker durch den Katalysator stark aktiviert wird, und entspräche einem breiten und flachen Wirkungsmaximum über ein großes Intervall von Kontaktzusammensetzungen hinweg.

Auch diese Betrachtungen und Hypothesen auf Grund der Wirkungszusammensetzungskurve nehmen jedoch als Maß der Wirkung den Prozentsatz umgesetzten Reaktionsgutes. Es wäre für ein gründliches Studium der Erscheinung

[1] G. RIENÄCKER, E. A. BOMMER: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 263.
[2] R. H. GRIFFITH, S. G. HILL: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **148** (1935), 194.
[3] A. JULIARD: Bull. Soc. chim. Belgique **46** (1937), 549.

viel nützlicher, die drei Größen Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie und Aktivitätskonstante (B in der ARRHENIUSschen Gleichung) zu betrachten.

Systematische Versuche und Überlegungen über diesen Punkt wären deshalb von höchster Wichtigkeit.

d) Herstellungsmethoden für Außergitterverstärker.

Im zweiten Kapitel des ersten Teiles (S. 422) haben wir bereits die allgemeinen Methoden zur Einführung eines Verstärkers in einen Kontakt kennengelernt. Es lohnt sich indessen, dieses Problem noch einmal zu prüfen, nachdem die verschiedenen Verstärkertypen besprochen und ihre physikalischen Eigenschaften, die die besten Methoden kenntlich machen, diskutiert worden sind.

In dem angeführten Kapitel haben wir gesehen, daß im allgemeinen ein Katalysator, damit er wirksam ist, durch Zersetzung (Reduktion, CO_2-Abspaltung, sonstigen chemischen Eingriff) aus einer innigen Mischung oder Verbindung zwischen Hauptkontaktstoff und Verstärker dargestellt werden muß. Die erste Phase der Katalysatorherstellung betrifft also die Darstellung dieser *Ausgangsmischung* oder -verbindung. Hieran schließt sich die zweite Phase (Reduktion, Calcinierung, Dehydratisierung, CO_2-Abspaltung usw. der primären Mischung oder Verbindung), welche zum *endgültigen* Kontakt führt. Diese zweite Phase ist es, in der man dem Katalysator eine genügende Porosität und eine große Zahl von aktiven Zentren geben kann, und sie ist der Darstellung von Einstoff- und Mehrstoffkontakten gemeinsam.

Wenn man eine feste Lösung oder eine Verbindung von zwei Oxyden hat, von denen das eine sehr leicht und das andere sehr schwer reduzierbar ist, und wenn man die *Reduktion* zwischen den Reduktionstemperaturen der beiden reinen Oxyde vornimmt, so bekommt man oft nur eine Reduktion einer Komponente, während die andere in der Katalysatormasse fein verteilt verbleibt.

Ein Beispiel für dieses Vorgehen ist in der Herstellung der Katalysatoren für die Ammoniaksynthese gegeben, die durch Reduktion von Magnetit gewonnen werden und von denen wir später noch ausführlich sprechen werden. Man hatte nämlich anfangs beobachtet, daß der natürliche Magnetit bessere Katalysatoren liefert als das chemisch gewonnene Oxyd reinen Eisens. Man hat dann gefunden, daß die katalytische Wirksamkeit des durch Reduktion des Magnetits entstehenden Eisens zunimmt, wenn er Eisenaluminat oder andere mit ihm isomorphe Spinelle in fester Lösung enthält. Bei der Reduktion von Magnetit zu metallischem Eisen werden nämlich Ferri- und Ferrooxyd zu Metall reduziert, während Chrom-, Aluminium- und Magnesiumoxyd nicht reduzierbar sind, in der Katalysatormasse fein verteilt bleiben, die Oberfläche erhöhen und der Rekristallisation entgegenwirken.

Die Röntgenanalyse[1] hat dies voll bestätigt; sie hat sogar erlaubt festzustellen, daß das Aluminiumoxyd in so kleinen Teilchen vorliegt, daß es keine eigenen Beugungslinien liefert.

Vom Standpunkt der Mischkontakte liegt indessen das Hauptinteresse bei der ersten Herstellungsphase, weil von ihr die endgültige Verteilung des Verstärkers im Kontakt abhängt.

Ohne Zweifel ist eine der wichtigsten Methoden für die Herstellung von Mischkontakten die *Mitfällung* seiner Komponenten. Sie erlaubt es nämlich,

---

[1] R. BRILL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 669. — R. W. G. WYCKOFF, E. D. CRITTENDEN: J. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 2866.

je nach dem besonderen Fall, feste Lösungen[1] oder sehr innige mechanische Mischungen zu erhalten. Andererseits ist sie von ganz allgemeiner Anwendbarkeit, erfordert keine erhöhte Temperatur und ist außerdem sehr bequem.

Die mit ihr erhaltenen Ergebnisse sind vollkommen vergleichbar mit denen anderer Methoden, die wir später besprechen werden. Zum Beispiel bei der Herstellung von Ammoniakkontakten führt die Anwendung von durch Mitfällung erhaltenen festen Lösungen Fe_2O_3-Al_2O_3 zu ebenso wirksamen Kontakten wie die von erschmolzenen[2].

Die Mitfällung hat außerdem den Vorteil, daß sie jede beliebige Zusammensetzung aus Verstärker und Hauptkontaktstoff erlaubt, auch wenn diese beiden sich miteinander verbinden. Sie realisiert die Zusammensetzung, bei der die maximale katalytische Wirksamkeit liegt und die in vielen Fällen von der Zusammensetzung einer bestimmten Verbindung abweicht.

Die Mitfällung kann auf zwei Weisen durchgeführt werden. Die erste besteht darin, zu einer Lösung, die den Hauptkontaktstoff und den Verstärker enthält, ein *Reagens* zuzusetzen, das beide ausfällt; die zweite Art besteht darin, daß man zwei Lösungen *mischt*, von denen die eine den Hauptkontaktstoff und die andere den Verstärker in solcher Form enthält, daß die Lösungen miteinander unter Fällung reagieren. Infolgedessen ist bei der zweiten Methode das Mengenverhältnis zwischen Hauptkontaktstoff und Verstärker festgelegt und hängt von der Formel der sich bildenden Verbindung ab. Deshalb setzt man oft einer der beiden Lösungen (gewöhnlich der des Verstärkers) ein Reagens zu, das eine größere Menge der anderen Lösung fällen kann, um so das Mengenverhältnis variieren zu können.

Die beiden Methoden können auch auf dieselben Stoffe angewandt werden. Zum Beispiel kann man durch Mitfällung und nachfolgende Calcinierung Katalysatoren ZnO-Cr_2O_3 herstellen, entweder, indem man eine Lösung von Zink- und Chromsalz mit Alkali bzw. NH_3 fällt, oder, indem man mit einer Lösung von Alkalichromat ein lösliches Zinksalz ausfällt und das erhaltene Zinkchromat reduziert. Der Zusatz von Alkali in veränderlicher Menge zum Alkalichromat bezweckt, verschiedene Verhältnisse zwischen Zinkoxyd und Chromoxyd in dem fertigen Katalysator zu erzeugen, je nachdem, wie der Verstärker mit dem Hauptkontaktstoff in der Ausgangsmischung kombiniert ist.

Analog kann man Katalysatoren mit SiO_2 oder Al_2O_3 als Verstärker erhalten, indem man Alkalisilikat oder -aluminatlösungen mit Salzlösungen eines Schwermetalles mischt, wobei man einen Niederschlag erhält, der aus einer innigen Mischung von Metalloxyden besteht. Im Falle von Aluminat kommt es jedoch bei dieser Methode manchmal vor, daß die Kontakte zu reich an Katalysatormetall und deshalb zu arm an Aluminium sind, weil das Aluminat einen großen Hydroxylüberschuß erfordert, um ohne Hydrolyse in Lösung zu bleiben. Um das zu vermeiden, kann man mit einem Überschuß von Alkalilösung relativ zum Katalysatormetall fällen und dann durch die Masse Kohlenoxyd leiten, um die Hydrolyse des Aluminats zu vervollständigen[3].

Dieses Vorgehen dürfte den Nachteil haben, Körner zu liefern, die in der Oberfläche weniger reich an Katalysatorsubstanz sind, weil das Aluminiumoxyd,

---

[1] G. Natta, A. Reina: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. **4** (1926), 48. — G. Natta, L. Passerini: Gazz. chim. ital. **58** (1928), 1597. — Th. Barth, G. Lunde: Z. physik. Chem. **122** (1926), 250, 291. — G. Lunde: Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 2784.

[2] A. Mittasch, E. Keunecke: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 666.

[3] T. K. Pfaff, R. Brunck: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2463.

das in einem zweiten Akt ausfällt, die Tendenz haben wird, die Keime des Nickelaluminats oder -hydroxyds zu *umhüllen*.

Einige Autoren haben die erhaltene Fällung auch dadurch angereichert, daß sie frisch gefälltes Aluminiumoxyd *zugemischt* haben[1]. Solche Katalysatoren sind ungleichmäßiger als die durch reine Mitfällung erhaltenen und nähern sich den durch mechanische Mischung erzeugten.

Oft liegt eine Schwierigkeit bei der Mitfällung darin, Spuren von bei der Fällung anwesenden Ionen (Sulfat, Chlorid, Alkalien) vollständig zu *beseitigen*, weil ihre Anwesenheit manchmal für die Aktivität des Katalysators schädlich sein kann. Hierfür hat jemand die Benutzung des Elektrodialysators und die Leitfähigkeitsmessung im Waschwasser vorgeschlagen.

Häufig ist bei der Mitfällung die eingehaltene Arbeitsweise wegen der wenn auch kleinen, so doch verschiedenen Löslichkeit der Niederschläge von beachtlicher Bedeutung. So logisch das ist, so ist es doch merkwürdigerweise erst in letzter Zeit genügend betont worden. Taylor und Holmes[2] haben beobachtet, daß bei der gleichzeitigen Fällung der Hydroxyde von Cu und Mg beim Zusatz von Natriumhydroxyd zu der Mischsalzlösung inhomogene Katalysatoren entstehen, weil das schwerer lösliche $Cu(OH)_2$ zuerst ausfällt. Wenn man dagegen die Salzlösung zu dem Natriumhydroxyd hinzufügt, so erhält man homogene Katalysatoren, die im Gegensatz zu den vorhergehenden eine von der Fällungsdauer praktisch unabhängige Wirksamkeit aufweisen[3].

Wichtig ist auch die Art des *Auswaschens* des Niederschlages, die sogar manchmal die Zusammensetzung des Produkts verändern kann. In demselben Falle der Mitfällung von Cu- und Mg-Hydroxyden haben Taylor und Holmes[2] auch beobachtet, daß nach drei Waschungen, jedesmal mit dem 80fachen Wassergewicht, der Kupfergehalt im Niederschlag wegen der Auflösung des $Mg(OH)_2$ von 30,9% auf 44,9% anstieg.

Endlich ist es auch möglich, wenn auch anscheinend nicht wichtig, daß die *Alterung* des Niederschlages, solange er in feuchtem Zustand bleibt, unter der Mutterlauge in manchen Fällen von Einfluß ist. Kolthoff[4] hat diese Alterung in einer Reihe von Arbeiten studiert und Veränderungen von Oberfläche und Adsorptionsvermögen der Niederschläge mit der Zeit gefunden, jedoch hat er die Veränderung der katalytischen Aktivität, die vermutlich diese Erscheinungen begleitet, nicht geprüft.

Die Fällung kann nicht nur durch doppelten Umsatz in Ionenlösungen, sondern auch durch Vermischen verschiedener kolloidaler Lösungen durchgeführt werden. Es ist nämlich bekannt, daß eine Lösung eines negativen Kolloids mit einer solchen eines positiven Kolloids zusammen ausfällt. Jemand[5] hat auch als beste Methode vorgeschlagen, den Katalysator mit einer kolloidalen Lösung des Verstärkers zu *tränken* und diesen dann zu koagulieren.

Die Methode der Mitfällung wird auch in der Technik sehr häufig verwendet,

---

[1] N. D. Zelinsky, W. Kommarewsky: Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 667.

[2] E. H. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2906. — J. W. Holmes, E. H. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2911.

[3] In diesem Betracht interessieren die auf S. 424 angegebenen Daten von P. K. Frolich, M. R. Fenske und D. Quiggle über die Wichtigkeit der Homogenität bei Cu-ZnO-Katalysatoren: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 694.

[4] I. Shapiro, I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 776 und vorhergehende Arbeiten.

[5] R. H. Griffith: The Mechanism of Contact Catalysis, S. 6. London: Oxford University Press, 1936.

wie aus der Patentliteratur hervorgeht, in der eine ungeheure Zahl von auf solche Art erhaltenen Mischkontakten beschrieben steht.

Andere Methoden der Herstellung von Mischkontakten sind *Zusammenschmelzen* oder *chemische* Vereinigung der Muttersubstanzen des Verstärkers und des Hauptkontaktstoffes.

Die erstgenannte Methode setzt jedoch voraus, daß diese Muttersubstanzen feste Lösungen bilden können, wie z. B. in dem schon zitierten Falle der Oxyde von Eisen und Aluminium oder im Falle der Mischungen von Nickel und Cobalt, die man nach der RANEY-Methode[1] erhält, wenn man geschmolzene ternäre Legierungen Ni-Co-Al mit Soda behandelt. Abgesehen davon, daß man dazu hohe Temperaturen und Spezialöfen braucht, ist die Methode nicht anwendbar, wenn eine der Komponenten sublimiert (z. B. ZnO) oder sich zersetzt (Carbonate usw.), und deshalb ist sie nur für die Herstellung gewisser Katalysatoren brauchbar.

In gewissen Einzelfällen kann die Schmelzung auch durch eine gemeinsame *Kristallisation* (z. B. von isomorphen Nitraten, die anschließend durch thermische Zersetzung in Oxyde übergeführt werden) ersetzt werden, jedoch handelt es sich um seltene und vereinzelte Fälle von geringer praktischer Bedeutung.

Die zweite Methode setzt natürlich voraus, daß die Urverbindungen des Verstärkers und des Hauptkontaktstoffs sich miteinander *verbinden können*. Zum Beispiel kann man durch Reduktion von Nickelchromit und -chromat[2] ausgezeichnete Hydrierungskatalysatoren gewinnen. In ähnlicher Weise erhält man aus basischen Zinkchromat durch Reduktion eine mechanische Mischung von Zinkchromit und Zinkoxyd, die einen sehr guten Katalysator der Methanolsynthese darstellt.

Obgleich diese Methode eine äußerst feine Verteilung des Verstärkers ermöglicht, hat sie doch den Nachteil, einen Kontakt zu liefern, in welchem sich Katalysator und Verstärker in einem bestimmten und konstanten Verhältnis befinden, und häufig sogar bei übertrieben hohem Verstärkergehalt. Wir haben schon gesehen, wie dieses Verhältnis durch Mitfällung in geeigneter Weise variiert werden kann.

Eine interessante Anwendung dieser Methode ist möglich, wenn die Urverbindung des *Verstärkers allein* sich mit der Oberfläche des Katalysators verbinden kann. So erhält man z. B. durch Tränken von Zinkoxyd mit einer äußerst verdünnten Lösung von Chromsäure (z. B. $1 \div 2$ Gewichtsprozent des Zinkoxyds) sehr aktive und stabile Katalysatoren für die Methanolsynthese. Das Chrom(VI)-oxyd wird an der Oberfläche des Zinkoxyds adsorbiert und bildet eine dünne Schicht von Zinkchromat, die dann durch den Wasserstoff zu Zinkchromit reduziert wird. Es geht nämlich aus der Tabelle 17 hervor, daß für ideale Kristalle aus ZnO von 1000 Å Kantenlänge 1,03 Gewichtsprozent Chromsäure ausreichen, um die an der Oberfläche befindliche Menge von ZnO chemisch zu binden. Natürlich wird dieser Prozentsatz für Kristalle mit unregelmäßiger Oberfläche zu erhöhen sein.

Die Röntgenanalyse von bei tiefer Temperatur mit und ohne Verstärker hergestellten Zinkoxyden zeigt tatsächlich Kristalle der genannten Größenordnung. Es ist leicht einzusehen, daß diese Methode der Aktivierung große Vorteile hat, weil sie praktisch auf die ganze freie Oberfläche des Zinkoxyds einwirkt und weil der Verstärker ausschließlich auf der Oberfläche verteilt ist. Dies ist besonders interessant, wenn Zinkoxyd vor der Tränkung aus ganz kleinen

[1] M. RANEY: US-Pat. 1628190 vom 14. Mai 1926.

[2] J. C. W. FRAZER, C. B. JACKSON: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 950. — G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Chim. e Ind. **23** (1941), 117.

Körnern besteht, z. B. wenn es durch Zersetzung von Zinksalzen bei tiefer Temperatur oder durch Sublimation dargestellt ist.

Außer diesen allgemeinen Methoden können auch noch andere speziellere Methoden existieren (häufig als ihre Varianten), die wir bei den einzelnen Katalysatoren besprechen werden.

Tabelle 17. *Verhältnis zwischen den oberflächlichen und den gesamten Zinkatomen in einem idealen ZnO-Kristall.*

Basisbreite und Höhe des Kristalls Å	Zahl der Zinkatome	Zahl der Zinkatome in der Oberfläche	Oberflächenatome je 100 Gesamtatome	Menge CrO_3 je 100 g ZnO zur Bildung einer einmolekularen Schicht
100	$11 \cdot 10^4$	$0{,}923 \cdot 10^4$	8,4	10,3
1000	$11 \cdot 10^7$	$0{,}923 \cdot 10^6$	0,84	1,03
10000	$11 \cdot 10^{10}$	$0{,}923 \cdot 10^8$	0,084	0,103
100000	$11 \cdot 10^{13}$	$0{,}923 \cdot 10^{10}$	0,0084	0,0103

Es ist jedoch zu bemerken, daß man keine allgemein vorziehbare Herstellungsmethode für Katalysatoren angeben kann, die immer die besten Resultate gäbe. Vielmehr gibt es im großen und ganzen für jede Kontaktart im einzelnen eine optimale Methode. So geht aus den Versuchen von Brückner und Jacobus[1] über die Herstellung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (Näheres Kap. IIB 1a, S. 546 ff.) hervor, daß die Mitfällung für die Herstellung von Katalysatoren wie Ni-ThO_2, Ni-BaO, Ni-SrO, Ni-CaO vollkommen ungeeignet ist und daß das Abrösten der Nitrate ganz erheblich überlegene Resultate liefert, während für die Katalysatoren Ni-Al_2O_3 genau das umgekehrte gilt.

e) Formung der Kontakte.

Eine besondere praktische Bedeutung hat die *physikalische Struktur* der Katalysatoren: Für Reaktionen in flüssiger Phase mit suspendiertem oder umgepumptem Katalysator sind pulverförmige Kontakte geeigneter. Bei Reaktionen in Gegenwart einer Gasphase muß hingegen der Katalysator in Körnern einer bestimmten Größe und mechanischen Festigkeit vorliegen, damit die Reaktionsgase durch den Katalyseraum strömen können, ohne daß starke Druckverluste auftreten und der Katalysator zerbröckelt und den Reaktionsraum verstopft.

Im allgemeinen pflegen die nassen Herstellungsmethoden (Mitfällung) pulverförmige Katalysatoren oder doch sehr kleine und wenig konsistente Körner zu liefern. Manchmal ist es jedoch möglich, Körner einer gewissen mechanischen Festigkeit zu erhalten, indem man den noch feuchten Niederschlag durch gelochte Platten drückt, so daß *Würstchen* entstehen, die dann getrocknet werden. Dies geht besonders dann, wenn es sich um kolloidale Hydroxyde handelt, die die Adhäsion zwischen den Teilchen des Niederschlags erhöhen und sie zusammenkitten. Oft gibt die Methode auch gute Ergebnisse, wenn der Kontakt durch eine Reaktion des Hauptkontaktstoffs mit einer verstärkerhaltigen Lösung entsteht, wie z. B. in dem erwähnten Falle des Anteigens von Zinkoxyd mit Chromsäure.

Durch *thermische Zersetzung* von Stoffen, die vor der Zersetzung schmelzen, erhält man häufig ziemlich feste Katalysatoren, so z. B. Oxyde oder Oxydgemische durch Verglühen von Nitraten oder Azetaten.

[1] H. Brückner, G. Jacobus: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 265.

Wenn es jedoch mit all diesen Methoden nicht möglich ist, Kontakte mit festen Körnern herzustellen, so muß man seine Zuflucht zum *Tablettieren* nehmen, indem man das Katalysatorpulver mit Tablettenmaschinen unter starkem Druck in der Presse komprimiert. Um aber auf diesem Wege einen guten Katalysator zu erhalten, darf man nicht den fertigen Katalysator tablettieren, sondern die *Urverbindungen*, und muß dann die erhaltenen Pillen den weiteren Operationen (Calcinierung, Reduktion usw.) so unterwerfen, daß sie am Schluß zwar mechanisch widerstandsfähig, aber noch hinreichend porös sind.

Eine andere Methode ist die des *Anteigens* des Pulvers mit organischen (Stärke) oder anorganischen (Wasserglas, Bentonit) Bindemitteln. Die erstgenannten geben selten gute Resultate, weil sie sich beim Erhitzen zersetzen und der Kontakt deshalb noch weniger fest wird. Die letztgenannten haben häufig den Fehler, den Katalysator zu überdecken und so seine Wirksamkeit etwas zu vermindern.

Was endlich die Überführung der Urverbindungen in Katalysatoren betrifft, so handelt es sich, wie schon betont, meistens um Erhitzen zur Beseitigung von Wasser oder Kohlensäureanhydrid oder zur Zersetzung von Salzen oder um Reduktion von Oxyden zu Metallen oder niederen Oxyden. Diese Operationen müssen bei tiefer Temperatur durchgeführt werden, um die Sinterung zu verhindern, wenn auch häufig, wie schon gesagt, die Gegenwart des Verstärkers ein Arbeiten bei ziemlich hoher Temperatur erlaubt.

Es gibt aber Fälle, wo auch der Verstärker nicht völlig genügt, um die *Sinterung* zu vermeiden. Dies tritt ein, wenn die Zersetzungs- oder Reduktionsreaktion stark exotherm ist. Dann kann örtlich an der Stelle des Korns oder Kristalls, wo die chemische Umsetzung eintritt, infolge ungenügender Verteilung der entwickelten Wärme in einer wenn auch sehr begrenzten Zone eine zu starke Temperaturerhöhung auftreten und deshalb eine Sinterung beginnen. Man beobachtet das besonders bei der Reduktion und speziell in den technisch wichtigen Fällen, wo man unter Druck arbeitet: z. B. bei der Reduktion von Fe_3O_4 zu Fe bei der Herstellung von Ammoniakkontakten, bei derjenigen von CoO zu Co bei der FISCHER-TROPSCH-Synthese und derjenigen des Zinkchromats zu Mischungen ZnO-Cr_2O_3 bei der Methanolsynthese usw. Man führt hier die Reduktion nicht mit reinem Wasserstoff, sondern unter Verdünnung mit Stickstoff durch, um die Reduktion zu verlangsamen und so die Reaktionswärme leichter auf die große Masse des inerten Gases zu verteilen.

Zu demselben Zweck verwendet man zuweilen eine Reduktion mit einem Gemisch von Wasserstoff und Ammoniak, welch letzteres die Reduktionswärme aufnimmt, indem es sich zersetzt. Manchmal hat man auch statt mit Wasserstoff mit Methyl- oder Äthylalkohol reduziert, die endotherm in die betreffenden Aldehyde übergehen und so die frei werdende Reduktionswärme des Katalysators kompensieren.

f) Oberflächenverstärker.

Im Falle der Gitter- und Außergitterverstärker, den wir schon betrachtet haben, ist die erste und deutlichste Wirkung des Verstärkers die, die Katalysatoroberfläche beträchtlich zu vergrößern oder zu stabilisieren. Schon in früheren Kapiteln sahen wir, daß dies durch strukturelle und röntgenographische Untersuchungen, Adsorptionsversuche usw. reichlich bewiesen ist. Diese Oberflächenvergrößerung ist zwar eine quantitative, sie kann sich jedoch auch auf die Qualität erstrecken, wie durch die häufig auftretende Herabsetzung der Aktivierungsenergie bewiesen ist.

Es gibt aber auch Verstärker, die nicht durch eine Vergrößerung der Oberflächenentwicklung des Katalysators wirken, sondern einfach seine Wirksamkeit

vergrößern. Es handelt sich hier im allgemeinen um Stoffe von besonderer chemischer Reaktionsfähigkeit, die sich in unimolekularer Schicht *auf der Oberfläche* des Katalysators festsetzen oder doch an bestimmten Punkten in ihr, und so eine beträchtliche Verstärkerwirkung ausüben.

Der Wirkungsmechanismus solcher Stoffe ist sehr ähnlich, wenn auch entgegengesetzt, demjenigen der Gifte: beide wirken nämlich in kleinen Mengen und auf die Oberfläche des Katalysators. Die Gifte blockieren die Wirkung der Aktivzentren, die Verstärker erhöhen sie. Diesem besonderen Typ haben wir bereits den Namen „*Oberflächenverstärker*" gegeben.

Diese Oberflächenverstärkung kann durch Stoffe verschiedener Art hervorgebracht werden, durch feste, flüssige oder gasförmige. Zum Unterschied von Gitter- und Außergitterverstärkern sind die Oberflächenverstärker fast nie Stoffe von hohem Schmelzpunkt, oder wenigstens ist dies kein notwendiges Kennzeichen; sie sind vielmehr, wie schon gesagt, einfach Stoffe von erheblicher *chemischer* Reaktionsfähigkeit. Sie können sich auf die Oberfläche des Katalysators entweder als chemische Oberflächenverbindungen oder häufiger als Adsorptionsschichten setzen. Im zweiten Falle braucht ihre Konzentration auf dem Katalysator nicht konstant zu sein, sondern sie kann von den Arbeitsbedingungen und genauer von ihrer eigenen Konzentration in der Phase des Reaktionsgutes abhängen, besonders wo es sich um flüssige oder gasförmige Oberflächenverstärker handelt. Zum Beispiel kann die Dimerisation von Isobutylen zu Isoocten durch Aluminiumoxyd in Gegenwart kleiner Mengen gasförmigen Chlorwasserstoffs katalysiert werden, der auf dem Katalysator adsorbiert wird. Weil aber der Chlorwasserstoff allmählich durch den Isobutylenstrom weggeführt wird, muß man dem zu katalysierenden Gas laufend neue kleine Mengen zusetzen, damit der Katalysator nicht etwa seine Wirksamkeit rasch verliere. Andere Beispiele von Oberflächenverstärkung liefert uns der Einfluß von K_2O auf Ammoniakkatalysatoren, den wir schon in Kap. I (S. 444) bei den Adsorptionserscheinungen besprochen haben. Auch hier verteilt sich das Kaliumoxyd auf der Katalysatoroberfläche, ohne diese zu vergrößern, aber unter erheblicher Verstärkung des Kontaktes. Kaliumoxyd ist auch für andere Katalysatoren ein Oberflächenverstärker, so für Zinkoxyd in der Wassergasreaktion und für Eisen in der Fischer-Tropsch-Synthese.

Diese Stoffe sind von manchen Autoren als chemische Verstärker bezeichnet worden. Wir ziehen den Namen „Oberflächenverstärker" vor, weil er uns die Wirkung dieser Verstärkerart besser auszudrücken scheint, während das Wort „chemisch" eine für diesen Zweck wenig geeignete Bedeutung hat.

A. Homogene Mischkontakte.

1. Feste Lösungen von Metallen ineinander.

Mischkristalle aus Metallen sind ein interessanter Fall, der vom theoretischen Standpunkt aus vielfach studiert und auch in manchen technischen Ausführungen angewandt worden ist. Das Interesse und die Wichtigkeit dieser Kontakte liegen hauptsächlich darin, daß die Metalle an sich sehr gute Katalysatoren sind, hauptsächlich für Hydrierungen, daneben auch für Dehydrierung und Oxydation, und zweitens darin, daß die Zustandsdiagramme der Legierungen, besonders der binären, in den meisten Fällen gut untersucht und bekannt sind.

Die Gegenwart von zwei oder mehr Metallen im elementaren Zustand in einem Katalysator bedingt wegen der leichten Diffusion im festen Zustand bei der Temperatur der Herstellung und Anwendung des Kontakts fast immer das

Vorliegen von *festen Lösungen* oder intermetallischen *Verbindungen*, je nach dem jeweiligen Zustandsdiagramm. Die Mischkristalle brauchen dabei jedoch nicht völlig homogen zu sein; dies macht in einigen Fällen keinen großen Unterschied, weil die Eigenschaften der Mischkristalle in einem kleinen Intervall der Zusammensetzung sich zumeist linear mit der Zusammensetzung ändern und somit auch die katalytischen Eigenschaften einer festen homogenen Lösung sich von denen einer Mischung aus festen Lösungen benachbarter Zusammensetzung wenig unterscheiden werden. Wenn es aber eine große Homogenität gibt, können deutliche Verstärkereffekte eintreten, wie RIENÄCKER und BURMANN[1] und SCHWAB und BRENNECKE[2] im System Cu-Ni gezeigt haben.

Stärkere Änderungen der katalytischen Eigenschaften treten jedoch, wie wir sehen werden, oft dann auf, wenn solche Mischkristalle sich beim Tempern entmischen oder geordnete Strukturen liefern.

Obgleich nach unserer Einteilung die heterogenen Legierungen später behandelt werden sollten, halten wir es doch für zweckmäßig, damit die Beschreibung ganz ähnlicher Katalysatoren nicht auseinandergerissen wird, schon hier auch Katalysatoren aus Metall-*Legierungen* zu besprechen, die bei Zimmertemperatur oder Katalysentemperatur *keine* Mischkristalle oder Verbindungen geben.

Ein Faktor von großem Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit der Legierungen und auch ihrer Grundmetalle ist die Gegenwart von *Verunreinigungen*. Viele Experimentatoren haben dies nicht immer beachtet und sich nicht bemüht, reinste Stoffe zu verwenden. Die gewöhnlichen reinen Handelsmetalle enthalten nämlich fast immer kleinste Mengen von Verunreinigungen, die schon ausreichen, um die katalytischen Eigenschaften zu verändern. Dies ist besonders von IPATIEFF und CORSON[3] in den schon auf S. 440 bei der Hydrierwirkung des Kupfers behandelten Versuchen beleuchtet worden, sowie durch einige Beobachtungen von SCHWAB[4] über die Wirksamkeit des durch Kupellation erhaltenen Silbers und Goldes.

Die Mehrzahl der vielen Arbeiten über die Wirkung von Metallgemischen hat sich darauf beschränkt, die Veränderung der Ausbeute mit der Zusammensetzung des Katalysators zu bestimmen. Nur wenige Autoren bestimmen die Veränderung der katalytischen Eigenschaften auf Grund der Minimaltemperatur, bei der die Testreaktion einsetzt, oder auch der Temperatur, bei der nach einer bestimmten Zeit ein bestimmter Umsatz erreicht wird. Immerhin gibt es auch einige Arbeiten, die diese Legierungen gründlicher studiert haben, indem sie vor allem die Veränderungen der *Aktivierungsenergie* mit der Zusammensetzung untersuchten. Daraus konnten dann allgemeine Gesichtspunkte über die katalytischen Wirkungen abgeleitet werden.

Wir wollen zuerst die Struktur der Legierungen und die notwendigen Bedingungen untersuchen, unter denen homogene Produkte erhalten werden können. Dann wollen wir die erwähnten Arbeiten über die Aktivierungsenergie besprechen und schließlich dazu übergehen, die wichtigsten binären Systeme mit den Ergebnissen der verschiedenen katalytischen Anwendungen der Legierungen zu beschreiben.

---

[1] G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. Metallkunde **32** (1940), 242.
[2] G.-M. SCHWAB, W. BRENNECKE: Z. physik. Chem., Abt. B **24** (1934), 393.
[3] V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, I. D. KURBATOW: J. physic. Chem. **43** (1939), 589; **44** (1940), 670. — V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON: J. physic. Chem. **45** (1941), 431. — V. N. IPATIEFF: Chim. et Ind. **45** (1941), 103; Bull. Soc. chim. France **7** (1940), 281.
[4] G.-M. SCHWAB, G. HOLZ: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205.

a) Beziehungen zwischen der Struktur von Legierungen und den Eigenschaften der Grundmetalle.

Es ist bekannt, daß man bei den Legierungen drei Haupttypen von Zustandsdiagrammen unterscheiden kann: Feste Lösungen oder Mischkristalle, Eutektika und intermetallische Verbindungen. Die Bildung eines bestimmten dieser Diagramme hängt hauptsächlich von einer Reihe von Faktoren ab, die der Art des Grundmetalls angehören: Natur und chemische Eigenschaften, elektronischer Aufbau, Kristallstruktur, Atomdurchmesser usw. In zweiter Linie hat oft die Temperatur einen beträchtlichen Einfluß, da durch thermische Behandlung die Gebiete der Löslichkeit zunehmen oder abnehmen und so intermetallische Phasen verschwinden oder neu auftreten können. Es ist deshalb bei Legierungen unmöglich, einfache Beziehungen etwa zwischen Atomdurchmessern und Löslichkeitsgrenzen aufzustellen, im Gegensatz zu dem, was wir später (S. 520) bei den Oxydgemischen antreffen werden. Man kann höchstens einige allgemeine Hinweise geben. Eine gewisse Aufklärung dieser Dinge hat die Wellenmechanik gebracht, wie wir später noch bei Sonderfällen sehen werden.

Beim Studium der Zustandsdiagramme teilt man die Metalle in solche *erster Art und zweiter Art* ein. Metalle erster Art sind die, die in den Minima der Lothar-Meyerschen Volumkurve liegen und im kubisch-flächenzentrierten oder hexagonal dichtesten Gitter kristallisieren. Es sind das die Metalle der achten Gruppe, der Nebengruppe der ersten Gruppe (Cu, Ag, Au) und die Übergangsmetalle der vierten, fünften, sechsten und siebenten Gruppe. Es handelt sich um die vom katalytischen Standpunkt interessantesten, weil wirksamsten Metalle. Metalle zweiter Art sind die anderen Metalle, die gewöhnlich nach Systemen niedriger Symmetrie kristallisieren.

Systeme aus Metallen *erster Art* zeigen größtenteils breite Gebiete der Mischbarkeit und oft sogar völlige Mischbarkeit im festen Zustand. Manchmal treten intermetallische Verbindungen auf, meist im Atomverhältnis 1 : 1 oder 1 : 3. Es handelt sich um Verbindungen vom Einlagerungstyp, die sich einfach ableiten von einer geordneten und nicht statistischen räumlichen Atomverteilung. Sie haben nur einen begrenzten Homogenitätsbereich. Es handelt sich um ganz spezielle Verbindungen, die sich auch in Systemen mit völliger Mischbarkeit im festen Zustand bilden und die nur nach geeigneter thermischer Behandlung, wie langsames Tempern von Legierungen geeigneter Zusammensetzung, in Erscheinung treten.

Wenn wir uns hier auf die Bildung von *Mischkristallen* beschränken, so läßt sich sagen, daß in Systemen aus zwei Metallen erster Art, die isomorph sind, völlige Mischbarkeit auftritt, solange der Unterschied der Atomdurchmesser nicht mehr als 5 % des größeren beträgt, und daß unvollständige Mischbarkeit auftritt, wenn dieser Unterschied unter 15 % des größeren Durchmessers bleibt. Ferner beobachten wir bei Metallen von verschiedenem Kristallsystem oder verschiedener Kristallklasse meistens bei kleinen Durchmesserunterschieden zwei breite Gebiete gegenseitiger Löslichkeit. Im allgemeinen ist das Existenzgebiet des Mischkristalls höherer Symmetrie, insbesondere der kubisch-flächenzentrierten Struktur, das größere.

Ähnliche Regeln lassen sich für Legierungen zwischen Metallen *zweiter Art* ableiten, wenn auch die oft beträchtliche Verschiedenheit der Kristallformen dieser Elemente den Verlauf der Zustandsdiagramme komplizierter gestaltet.

Was Legierungen zwischen Metallen *erster und zweiter* Art betrifft, so findet man meistens außer einer festen Lösung der zweitgenannten in den ersten und zuweilen auch umgekehrt das Auftreten zahlreicher *intermetallischer Verbindun-*

gen. Das bezeichnendste ist, daß man beim Vergleich verschiedener binärer Systeme eine Analogie beobachtet, zuweilen in der Zusammensetzung und immer in der Kristallform, zwischen den intermetallischen Verbindungen verschiedener Systeme. Man findet eine vollständige und anschauliche Darstellung dieser Tatsachen in Büchern, wie dem von EMELÉUS und ANDERSON[1] und anderen. Wir wollen hier nur daran erinnern, daß die verschiedenen Phasen, d. s. Mischkristalle oder Verbindungen, mit griechischen Buchstaben bezeichnet werden, die jeweils für eine bestimmte Kristallstruktur charakteristisch sind: Man unterscheidet: die α-Phase, eine feste Lösung eines Metalls zweiter Art in einem erster Art mit kubisch-flächenzentriertem Gitter; die β-Phase, eine intermetallische Verbindung mit kubisch-raumzentriertem Gitter; die γ-Phase, eine intermetallische Verbindung mit kubisch-verzerrtem Gitter, raumzentriert mit einer hohen Atomzahl in der Elementarzelle; die hexagonal dichtest gepackte ε-Phase und das hexagonale Schichtengitter der η-Phase.

Die Konstitution dieser Phasen wurde aufgeklärt durch die Beobachtungen von HUME-ROTHERY[2]. Er hat gezeigt, daß ihr Auftreten an bestimmte Werte der *Elektronenkonzentration* geknüpft ist, d. h. des Verhältnisses zwischen der Gesamtzahl der Valenzelektronen und der Zahl der Atome. Genauer gesagt läuft die Elektronenkonzentration von 1 bis 1,33 für die α-Phase und hat die Werte 1,5 für die β-Phase, 1,6 für die γ-Phase, 1,75 für die ε-Phase und 2,2 bis 2,5 für die η-Phase. Diese Regel vom HUME-ROTHERY hat auch durch die Arbeiten von MOTT und JONES[3] eine quantenmechanische Grundlegung erfahren.

Die Legierungen zwischen Metallen zweiter Art und die zwischen solchen erster und zweiter Art haben jedoch vom katalytischen Standpunkt aus geringere praktische Bedeutung, weil, wie wir in einigen bezeichnenden Fällen noch sehen werden, die Metalle zweiter Art meistens als *Gifte* wirken. Dennoch hat ihr Studium es erlaubt, helleres Licht auf die katalytischen Erscheinungen zu werfen, wie man an den Versuchen von SCHWAB sehen wird.

In Anbetracht der Kompliziertheit der Zustandsdiagramme der verschiedenen Legierungen und besonders einiger davon werden wir, nachdem wir soeben einen Gesamtüberblick gegeben haben, die Diagramme im einzelnen anführen, wo die katalytische Charakteristik der verschiedenen binären Systeme diskutiert wird. Hier sei nur eine Tabelle (18) gegeben, die das Kristallsystem und die Gitterkonstanten der einzelnen Metalle enthält. Für weitere Einzelheiten verweisen wir auf Sonderdarstellungen, wie die von HALLA[4], von DEHLINGER[5] und andere schon zitierte.

b) Beziehungen zwischen katalytischer Wirksamkeit, Aktivierungsenergie, Zusammensetzung und Struktur der Metall-Legierungen.

Wie schon vorstehend bemerkt, gibt es zwar zahlreiche Arbeiten, die von der katalytischen Wirkung von Metallgemischen handeln, äußerst wenige aber sind systematisch und vollständig. Der größte Teil berichtet nämlich einfach über die Wirksamkeit des Katalysators für eine gegebene Reaktion (Testreaktion) und

[1] H. J. EMELÉUS, J. S. ANDERSON: Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Berlin, 1940.
[2] W. HUME-ROTHERY: The Structure of Metals and Alloys. Institute of Metals, 1936.
[3] N. F. MOTT, H. JONES: The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936.
[4] F. HALLA: Kristallphysik und Kristallchemie metallischer Werkstoffe. Leipzig, 1951.
[5] U. DEHLINGER: Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Leipzig, 1939.

Tabelle 18. *Atomradien, Gittertypen und Gitterkonstanten der wichtigsten Metalle.*

Metall	Atomradius Å	Gittertyp	Gitterkonstanten Å	
			a	*c*
Ag	1,44	kub. fl. zentr.	4,077	
Al	1,43	kub. fl. zentr.	4,041	
Au	1,44	kub. fl. zentr.	4,070	
Ba	2,21	kub. r. zentr.	5,01	
Be	1,13	hex. dichtest	2,268	3,594
Bi	1,50	rhomboedr.	4,75	$\alpha = 57° 16'$
Ca	1,97	kub. fl. zentr.	5,56	
Cd	1,49	hex. dichtest	2,974	5,606
Ce	1,82	kub. fl. zentr.	5,143	
Co	1,26	kub. fl. zentr.	3,554	
Cr	1,25	kub. r. zentr.	2,879	
Cu	1,28	kub. fl. zentr.	3,608	
Er	1,87	hex. dichtest	3,74	6,10
Fe	1,24	kub. r. zentr.	2,861	
Ga	1,25	rhombisch	4,511	7,645 b=4,517
Ge	1,22	kub.	5,62	
Hf	1,66	hex. dichtest	3,32	5,46
Hg	1,49	rhomboedr.	2,999	$\alpha = 70° 32'$
In	1,40	tetragonal	4,583	4,936
Ir	1,35	kub. fl. zentr.	3,831	
La	1,88	hex. dichtest	3,75	6,06
Mg	1,60	hex. dichtest	3,202	5,199
Mn	1,28	kubisch	8,89	
Mo	1,36	kub. r. zentr.	3,140	
Nb	1,38	kub. r. zentr.	3,294	
Nd	1,83	hex. dichtest	3,66	5,88
Ni	1,24	kub. fl. zentr.	3,518	
Os	1,36	hex. dichtest	2,716	4,331
Pb	1,75	kub. fl. zentr.	4,940	
Pd	1,37	kub. fl. zentr.	3,882	
Pr	1,83	hex. dichtest	3,657	5,924
Pt	1,38	kub. fl. zentr.	3,916	
Re	1,38	hex. dichtest	2,755	4,449
Rh	1,35	kub. fl. zentr.	3,82	
Ru	1,35	hex. dichtest	2,69	4,27
Si	1,17	kubisch	5,42	
Sn	1,40	tetragonal	5,819	3,175
Sr	2,14	kub. fl. zentr.	6,05	
Ta	1,43	kub. r. zentr.	3,296	
Th	1,78	kub. fl. zentr.	5,04	
Ti	1,46	hex. dichtest	2,92	4,67
Tl	1,74	hex. dichtest	3,47	5,52
U	(ca. 1,65)	monoklin	2,829	3,308
			b = 4,887	$\alpha = 63° 26'$
V	1,32	kub. r. zentr.	3,04	
W	1,37	kub. r. zentr.	3,159	
Y	1,83	hex. dichtest	3,66	5,81
Zn	1,33	hex. dichtest	2,659	4,935
Zr	1,56	kub. r. zentr.	3,61	

bemüht sich nicht, zu prüfen, ob Beziehungen vorliegen zwischen dieser Wirksamkeit und den beiden Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung, der Aktivierungsenergie und der Aktivität. Ebensowenig wird gewöhnlich der katalytische Effekt mit der Struktur der Legierung, also dem Vorliegen von Mischkristallen, einem Eutektikum oder einer intermetallischen Verbindung usw. in Beziehung gesetzt. Ferner sind die Ergebnisse der verschiedenen Autoren über die verschiedenen Legierungen zu verschiedenartig, um sie zu vergleichen oder daraus allgemeine Regeln zu erschließen. Eine Ausnahme bilden zwei Reihen von systematischen Arbeiten, von denen die eine von RIENÄCKER und Mitarbeitern stammt[1], die andere von SCHWAB und Mitarbeitern[2]. In ihnen wird das Studium der Legierungen als Katalysatoren vom rein wissenschaftlichen Standpunkt angegriffen und Ergebnisse erzielt, die gewisse Schlüsse von allgemeiner Geltung erlauben. RIENÄCKER hat hauptsächlich Legierungen zwischen Metallen erster Art untersucht, während SCHWAB mit Legierungen zwischen Metallen erster und zweiter Art gearbeitet hat.

Außerdem benutzt die Mehrzahl der Autoren Legierungen, die durch Reduktion von Oxydgemischen gewonnen werden (um Katalysatoren von großer Oberfläche und daher hoher Wirksamkeit zu erhalten). Jedoch ist es in einem solchen System meist nicht möglich, homogene feste Lösungen zu erhalten. Tatsächlich haben WAGNER, SCHWAB und STAEGER[3] bei einer Röntgenuntersuchung von so dargestellten Kupfer-Nickel-Mischungen festgestellt, daß sie aus Kristalliten von einer Zusammensetzung bestehen, die vom reinen Kupfer kontinuierlich bis zum reinen Nickel variiert. Demgegenüber sind die erwähnten Arbeiten von RIENÄCKER und von SCHWAB an kompakten Legierungen durchgeführt, die erschmolzen und dann gewalzt wurden und deshalb eine homogenere Zusammensetzung haben.

Beide Autoren haben als Testreaktion hauptsächlich die Zersetzung von Ameisensäure im dynamischen oder statischen System benutzt. RIENÄCKER hat auch die Äthylenhydrierung, SCHWAB auch die Äthanolzersetzung benutzt. Die Spaltung der Ameisensäure ist besonders geeignet, weil sie unter den Versuchsbedingungen der Autoren nach nullter Ordnung verläuft und deshalb die Bestimmung der wahren Aktivierungsenergie gestattet. In einigen Versuchen wurde auch die Hydrierung der Zimtsäure verwendet.

---

[1] G. RIENÄCKER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 487. — G. RIENÄCKER: Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 353. — G. RIENÄCKER, W. DIETZ: Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 65. — G. RIENÄCKER: Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **16** (1937), 633. — G. RIENÄCKER, G. WESSING, G. TRAUTMANN: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 252. — G. RIENÄCKER, E. A. BOMMER: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 263. — G. RIENÄCKER, E. A. BOMMER: Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 302. — G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. Metallkunde **32** (1940), 242. — G. RIENÄCKER, R. BURMANN: J. prakt. Chem., N. F. **158** (1941), 95. — G. RIENÄCKER, H. BADE: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 45. — G. RIENÄCKER, H. HILLEBRAND: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 52. — G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941), 805. — G. RIENÄCKER, E. MÜLLER, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943), 55. — G. RIENÄCKER, B. SARRY: Z. anorg. allg. Chem. **257** (1948), 41.

[2] G.-M. SCHWAB, G. HOLZ: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205. — G.-M. SCHWAB, A. KARATZAS: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50** (1944), 242. — G.-M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS: Ber. dtsch. chem. Ges. **76** (1944), 1228. — G.-M. SCHWAB, N. THEOPHILIDES: J. physic. Chem. **50** (1946), 427. — G.-M. SCHWAB: Trans. Faraday Soc. **42** (1946), 689. — G.-M. SCHWAB, S. PESMATJOGLOU: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948), 1046. — G.-M. SCHWAB: Trans. Faraday Soc. **45** (1949), 385. — G.-M. SCHWAB: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949). — G.-M. SCHWAB, G. PETROUTSOS: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 581.

[3] G. WAGNER, G.-M. SCHWAB, R. STAEGER: Z. physik. Chem., Abt. B **27** (1935), 439.

Während wir eine genauere Beschreibung der Versuche verschiedener Autoren mit verschiedenen Legierungen auf die folgenden Kapitel verschieben, wollen wir hier im Überblick die Ergebnisse der beiden genannten Autoren wiedergeben, wobei wir sie nach einem Ordnungsprinzip einteilen.

Es muß jedoch zunächst bemerkt werden, daß auch ihre Resultate nicht immer untereinander übereinstimmen, wenigstens was die Zahlenwerte betrifft. Dies ist sicherlich erklärlich, wenn man bedenkt, daß kleine Verunreinigungen in den Ausgangsmetallen merkliche Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit hervorbringen können, wie z. B. Schwab und Holz[1] beobachtet haben. Jedoch ist das nicht der einzige Grund, der zu verschiedenen Ergebnissen führen kann. Schwab und Schwab-Agallidis[2] haben z. B. gefunden, daß beim Nickel verschiedene Ergebnisse auftreten können, je nachdem, ob es gehärtet oder getempert ist, und dies nicht nur hinsichtlich der Aktivität, sondern auch der Aktivierungsenergie. Wenig abweichende Ergebnisse haben diese Autoren auch gefunden, wenn sie mit demselben Präparat einmal statisch und einmal dynamisch maßen. All das zeigt, welch große Sorgfalt und Vorsicht am Platze ist, um sicher vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

1. Legierungen zwischen Metallen erster Art mit Mischungslücke.

In der Gruppe der Legierungen zwischen Metallen erster Art mit Mischungslücke sind nur zwei Fälle untersucht worden: Kupfer-Silber von Rienäcker und Mitarbeitern[3] und von Schwab und Schwab-Agallidis[2] und Silber-Platin, jedoch nur teilweise, von Schwab und Holz[1]. Die Ergebnisse von Rienäcker für das System Kupfer-Silber sind in Abb. 13 und 14 wiedergegeben. Zuerst

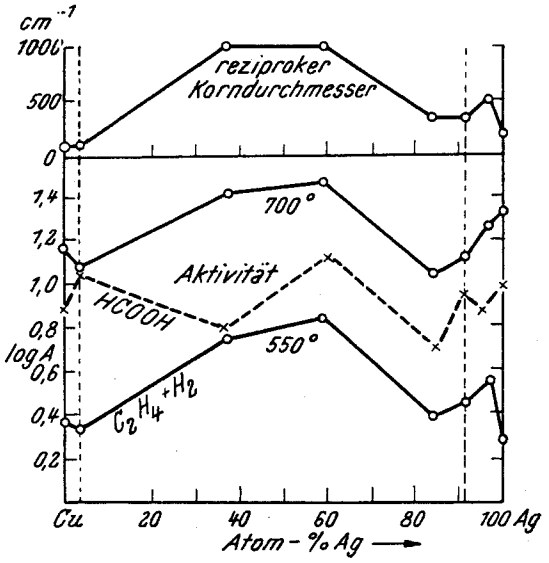


Abb. 13. Korngröße und Aktivität von Cu-Ag-Legierungen. (Nach Rienäcker.)

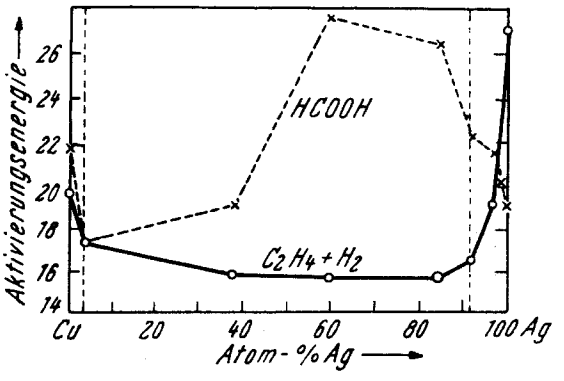


Abb. 14. Aktivierungsenergie von Legierungen Cu-Ag. (Nach Rienäcker.)

hatten diese Autoren mit Ameisensäure die ausgezogene Kurve mit einem scharfen Maximum beim Eutektikum gefunden. Später haben sie bemerkt, daß die Ameisensäurespaltung eine für wenig durchsichtige Faktoren zu empfindliche

---

[1] G.-M. Schwab, G. Holz: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205.
[2] G.-M. Schwab, E. Schwab-Agallidis: Ber. dtsch. chem. Ges. **76** (1944), 1228.
[3] G. Rienäcker, W. Dietz: Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 65. — G. Rienäcker, E. A. Bommer: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 263.

Testreaktion darstellt[1] und deshalb die Versuche wiederholt, einmal wiederum mit Ameisensäure unter genauer bekannten Bedingungen (Tabelle 19 nach RIENÄCKER und BADE, zitiert bei SCHWAB[2]) und zweitens mit der Äthylenhydrierung. Die neuen Ameisensäureversuche zeigen einen erheblich anderen Verlauf unter Wegfall des Maximums der Aktivierungsenergie beim Eutektikum. Sie zeigen vielmehr eine Herabsetzung im Vergleich zu den nach der Mischungsregel berechneten Werten. Diese Versuche stimmen hinreichend mit denen von SCHWAB[2] (Tabelle 19) überein, die nur den Nachteil haben, sich auf drei intermediäre Zusammensetzungen zu beschränken.

Noch ausgeprägter ist diese Herabsetzung der Aktivierungsenergie in den Versuchen über die Äthylenhydrierung, obwohl diese Reaktion nur die scheinbare Aktivierungswärme liefern kann und diese von der Temperatur stark abhängt. Bei Prüfung von Abb. 13 sieht man, daß die Aktivitätskonstante offensichtlich unregelmäßig mit der Zusammensetzung variiert. Ihr Gang geht jedoch entgegengesetzt parallel der mittleren Korngröße; je kleiner also die Körner und je größer damit die Zahl der Aktivzentren, um so größer wird die Aktivität. Die Aktivierungsenergie hingegen hat zwei verschiedene Gänge, je nachdem, ob man sich in den Gebieten der gegenseitigen Löslichkeit der Komponenten oder in der Mischungslücke befindet. In den ersteren sinkt sie bei Zunahme der gelösten Menge des Gegenelements, im zweiten Gebiet ändert sie sich fast linear zwischen den Werten der beiden gesättigten Mischkristalle.

Analoge Ergebnisse, was die Aktivierungsenergie angeht, hat SCHWAB in seinen Versuchen an den silberreichen Legierungen Silber-Platin gefunden. Wie man aus Tabelle 20 ersieht, fällt die Aktivierungsenergie mit Zunahme des Platingehalts. Dies wäre auch normalerweise zu erwarten, da reines Platin eine kleinere Aktivierungsenergie hat als Silber. Die Meßwerte liegen aber tiefer als die nach der Mischungsregel berechneten.

In beiden Fällen hat man es also mit einer synergetischen Verstärkung zu tun, die durch die Auflösung eines Elements in einem anderen hervorgebracht wird. Wir haben schon in Kapitel I, S. 451, gesagt, daß dies wahrscheinlich von der Bildung von Gitterverzerrungen herrührt, die auf den Unterschied der Atomdurchmesser der Komponenten zurückgeht. Wir werden im folgenden Abschnitt auf diese Ansicht zurückkommen und weiterhin über die Erklärung von SCHWAB auf Grund der Elektronenkonzentration zu sprechen haben.

2. Legierungen zwischen Metallen erster Art ohne Mischungslücke.

Von Systemen ohne Mischungslücke wurden untersucht: von RIENÄCKER Kupfer-Gold[3], Silber-Gold[3], Kupfer-Nickel[4], Kupfer-Platin[5], und Kupfer-Palladium[6] sowie von SCHWAB Silber-Platin, Silber-Palladium, Silber-Gold[7]

---

[1] G. RIENÄCKER, G. WESSING, G. TRAUTMANN: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 252.

[2] G.-M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS: Ber. dtsch. chem. Ges. **76** (1944), 1228.

[3] G. RIENÄCKER: Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 353.

[4] G. RIENÄCKER, E. A. BOMMER: Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 302. — G. RIENÄCKER, R. BURMANN: J. prakt. Chem., N. F. **158** (1941), 95. — G. RIENÄCKER, H. BADE: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 45.

[5] G. RIENÄCKER, H. HILLEBRAND: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 52. — G. RIENÄCKER, E. MÜLLER, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943), 55.

[6] G. RIENÄCKER, E. A. BOMMER: Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 263. — G. RIENÄCKER, E. MÜLLER, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943), 55.

[7] G.-M. SCHWAB, G. HOLZ: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205.

und Kupfer-Nickel[1]. Die Versuche sind in den Abb. 15, 16 und 17 und in der Tabelle 19 zusammengestellt.

Wenn wir zunächst die Ergebnisse RIENÄCKERS betrachten, so sieht man, daß in den Legierungen Kupfer-Gold (Abb. 15) ein sehr regelmäßiger, aber nicht linearer Gang der Aktivierungsenergie mit der Zusammensetzung vorliegt. Genauer gesagt ist die Aktivierungsenergie der Mischungen immer geringer als das gewichtete Mittel aus den Werten der Reinelemente. Dies wird besonders deutlich, wenn man mit getemperten Legierungen arbeitet, in denen die Atomverteilung geordneter ist als in abgeschreckten Legierungen. Dies läßt uns annehmen, daß wieder eine synergetische Verstärkung vorliegt.

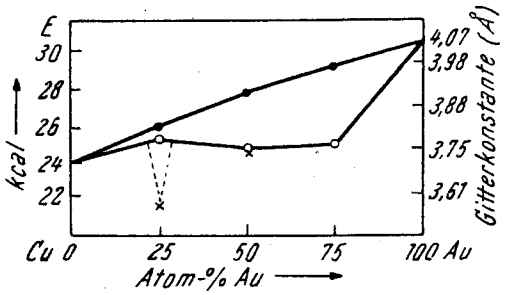


Abb. 15. Aktivierungsenergie der Ameisensäurespaltung an Cu-Au-Legierungen. (Nach RIENÄCKER.) ○ Ungeordnete Atomverteilung, × geordnete Atomverteilung, ● Gitterkonstante.

Bei den Legierungen Kupfer-Platin, Kupfer-Palladium und Kupfer-Nickel (Abb. 16) ist dagegen der Gang der Aktivierungsenergie mit der Zusammensetzung viel unregelmäßiger. RIENÄCKER[2] hat zur Deutung die Diagramme der Ameisensäurespaltung in zwei Gebiete eingeteilt: die Nachbarschaft der reinen Komponenten, wo die Aktivierungsenergie wenig mit der Zusammensetzung variiert, und ein Mittelgebiet, wo sie sich abrupt ändert. Er findet, daß man eine ähnliche Einteilung auch bei der Äthylenhydrierung durchführen kann, wenn man statt der Aktivierungsenergie die *Geschwindigkeitskonstante* betrachtet (Abb. 17). Die wirksameren Metalle der achten Gruppe sollen also ihre Wirksamkeit auch bei Zusatz des unwirksameren Kupfers fast unverändert beibehalten bis zu einer gewissen Konzentration, von der ab man ziemlich rasch auf die Wirksamkeit des Kupfers kommt.

Die katalytische Wirkung von Nickel, Platin und Palladium hat sicherlich mit der Elektronenkonfiguration dieser Metalle zu tun und es ist wahrscheinlich, daß diese Konfiguration durch die Anwesenheit von Kupfer verändert wird. Ein so unregelmäßiger Gang in diesen Legierungen findet sich jedoch auch in einigen anderen Eigenschaften; z. B. ist es bemerkenswert, daß der Wirksamkeitssprung im System Kupfer-Nickel mit dem Farbwechsel von Rot nach Weiß zusammenfällt und daß in den drei von RIENÄCKER untersuchten Systemen ein gewisser Parallelismus zwischen katalytischer Wirksamkeit und magnetischer Suszeptibilität auftritt. Diese letzte Tatsache ist auch schon von MORRIS[3] bemerkt worden, der beobachtet hatte, daß Kupfer, an sich für die Benzolhydrierung unwirksam, bei Zusatz von 1 % Nickel ein guter Katalysator und zugleich stark ferromagnetisch wurde.

Ähnliche Ergebnisse wie RIENÄCKER haben auch COUPER und ELEY[4] erhalten, die die Ortho-Parawasserstoff-Umwandlung an Palladium-Gold-Legierungen studierten. Ihre Ergebnisse gehen klar aus Abb. 18 hervor. Die Aktivierungsenergie erfährt eine plötzliche Erhöhung bei 40 Atomprozent Gold, zusammen mit dem Verschwinden der paramagnetischen Suszeptibilität. COUPER und ELEY, die diese Tatsache bewiesen haben, bemerken, daß die in Abb. 18 schema-

---

[1] G.-M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS: Ber. dtsch. chem. Ges. **76** (1944), 1228.
[2] G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941), 805.
[3] H. MORRIS: Trans. Illinois State Acad. Sci. **34**, Nr. 2 (1941), 122.
[4] A. COUPER, D. D. ELEY: Discuss. Faraday Soc. **8** (1950), 172.

tisch wiedergegebene Verminderung der paramagnetischen Suszeptibilität eine allmähliche Auffüllung der *d*-Bande bzw. des Atomic-orbital-*d* mit Elektronen

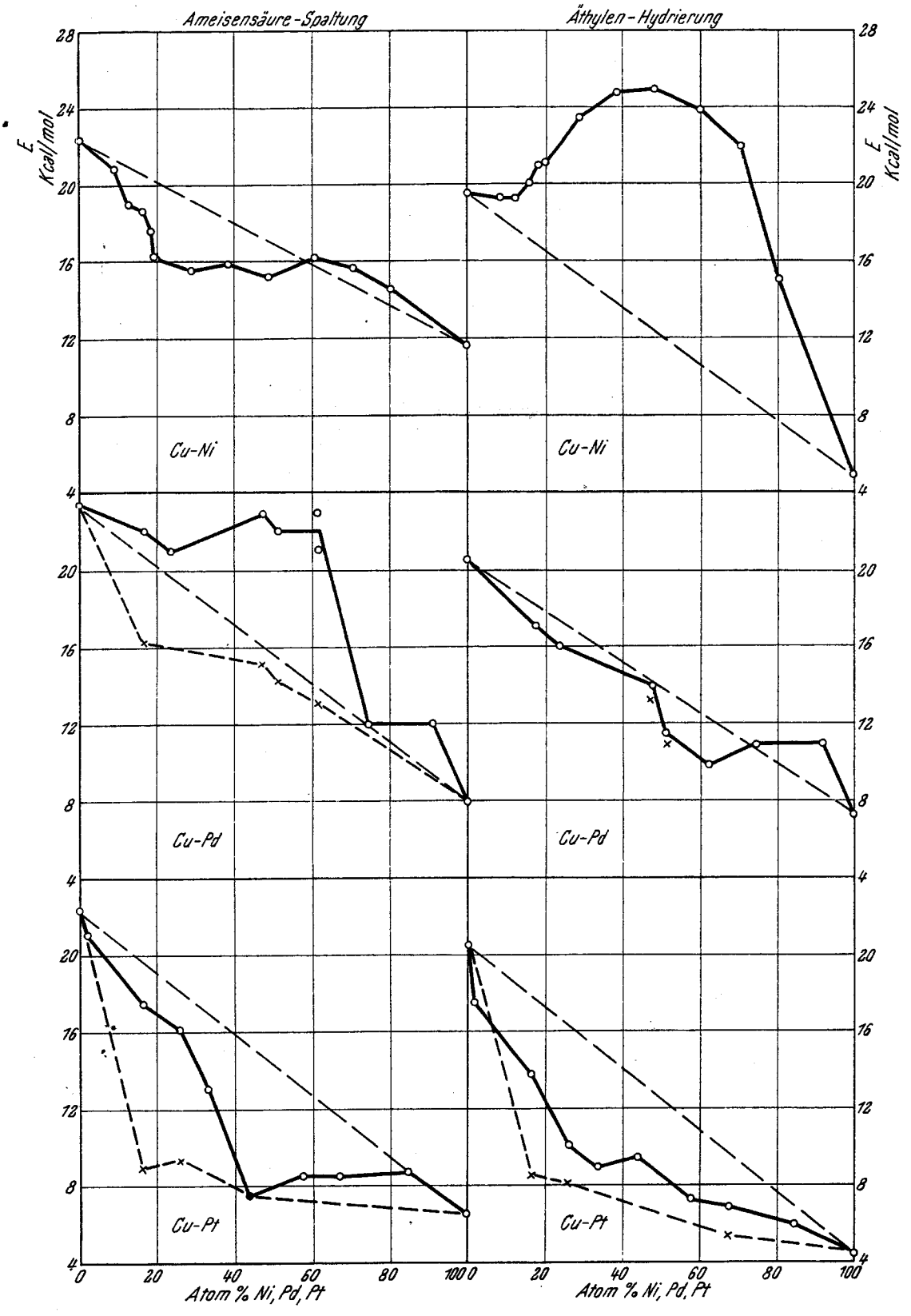


Abb. 16. Aktivierungsenergien der Ameisensäurespaltung und der Äthylenhydrierung an den Legierungen Cu-Ni, Cu-Pd und Cu-Pt. (Nach RIENÄCKER.)

bedeutet und kommen zu dem Schluß, daß die Anwesenheit dieser unaufgefüllten *d*-Niveaus für die Katalyse, insbesondere bei tiefen Temperaturen, wesentlich

sei. Denselben Schluß ziehen DOWDEN und REYNOLDS[1] aus ihren Katalyseversuchen mit Cu-Ni- und Fe-Ni-Legierungen.

Zu den Bemerkungen RIENÄCKERS kann man eine andere ebenso interessante hinzufügen: Abb. 16 zeigt nämlich, daß wenigstens in vier von den RIENÄCKERschen Fällen, nämlich Ameisensäure an Kupfer-Nickel und Kupfer-Platin und Äthylen an Kupfer-Palladium und Kupfer-Platin, die Aktivierungsenergie der Legierungen fast immer geringer ist als das gewichtete Mittel der Reinmetalle. Man sieht nämlich, daß sie fast immer unterhalb der Verbindungsgeraden der Komponentenwerte liegt. Diese Abweichung von der Additivität ist sogar noch größer, wenn man die geordneten Legierungen betrachtet (Punkte ×). Auch bei der Ameisensäurezersetzung an Kupfer-Palladium, wenn man nur die geordneten Legierungen heranzieht, liegen die Werte unterhalb der Verbindungsgeraden. Wir haben demnach wieder eine *synergetische Verstärkung* vor uns. Nur die Hydrierung von Äthylen an Kupfer-Nickel zeigt eine Aktivierungsenergie, die immer höher ist als der additive Wert. Aber abgesehen davon, daß das der einzige Fall ist, muß man auch bedenken, daß bei der Äthylenhydrierung von RIENÄCKER die scheinbare und nicht die wahre Aktivierungsenergie gemessen wurde, und daß deshalb die Adsorptionsverhältnisse die Kurve etwas verschoben haben können.

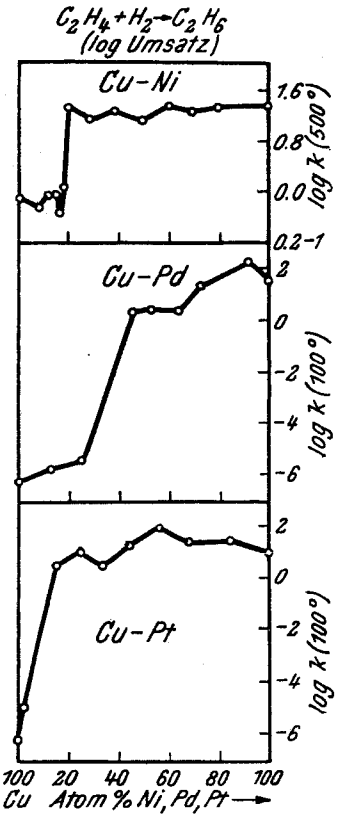


Abb. 17. Wirksamkeit der Legierungskatalysatoren Cu-Ni, Cu-Pd und Cu-Pt bei der Äthylenhydrierung. (Nach RIENÄCKER.)

Dasselbe kann man beobachten, wenn man die in Tabelle 19 angegebenen Versuche von SCHWAB an den Legierungen Silber-Palladium und Kupfer-Nickel betrachtet. Sie haben ihre Versuche nicht auf eine große Zahl von Legierungen erstreckt, aber dafür sind die angegebenen Werte Mittel aus zahlreichen Messungen und haben deshalb erhebliche Sicherheit. Auch in den Versuchen an Pd-Au-Legierungen von COUPER und ELEY (Abb. 18) ist die Aktivierungsenergie immer niedriger als das gewichtete Mittel der Reinmetalle, da für Gold die Verfasser den Wert 17,5 kcal gefunden haben.

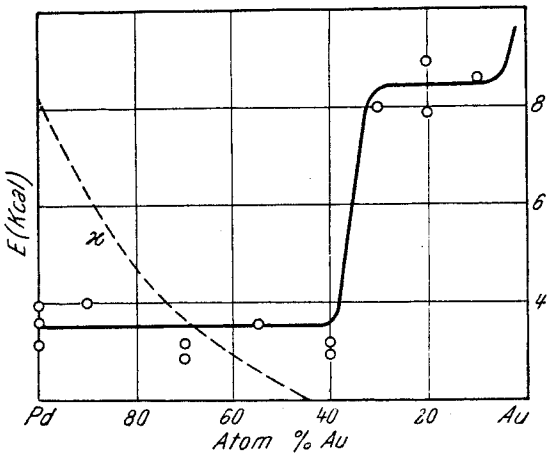


Abb. 18. Aktivierungsenergie der p-H_2-Umwandlung an Pd-Au-Legierungen. (Nach COUPER und ELEY.) Die strichlierte Linie bedeutet die paramagnetische Suszeptibilität in willkürlichen Einheiten.

Man kann also aus allen diesen Versuchen entsprechend dem, was wir im vorigen Abschnitt fanden, schließen, daß die Bildung fester Lösungen zwischen Metallen erster Art, insbesondere wenn es geordnete Mischkristalle sind, eine Verringerung der Aktivierungsenergie gegenüber der Additivität hervorbringt. Wir hatten dies schon in Kap. I, S. 431, betont und es durch die Gitterdeformation gedeutet, die von der Verschiedenheit der Atomdurchmesser der Mischungskomponenten herrührt.

[1] D. A. DOWDEN, P. W. REYNOLDS: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 184.

Tabelle 19. *Spaltung der Ameisensäure an Legierungen Silber-Kupfer.* Aktivierungsenergie kcal.

% Silber	Rienäcker und Bade	Schwab und Schwab-Agallidis	
		dynamisch	statisch
0	21,26	24,4	22,4
3	21,26	—	—
5	—	24,2	—
20	18,9	—	—
37	18,0	—	—
59	18,0	—	—
61	—	—	23,5
84	19,1	—	—
92	20,0	—	—
92,5	—	20,2	20,0
97	20,8	—	—
100	18,8	18,2	20,0

Tabelle 20. *Spaltung der Ameisensäure an Legierungen Ag-Pt, Ag-Pd, Ag-Au und Cu-Ni.* (Nach Schwab und Holz sowie Schwab und Schwab-Agallidis.) Aktivierungsenergie kcal.

Legierung	gefunden	additiv berechnet
Ag	17,6	—
87,8 Ag — 12,2 Pt	16,8	17,2
73 Ag — 27 Pt	15,0	16,8
Pt	14,7	—
Ag	17,6	—
90 Ag — 10 Pd	16,7	17,4
50 Ag — 50 Pd	15,7	16,4
Pd	15,3	—
Ag	17,6	—
64,6 Ag — 35,4 Au	16,0	15,8
Au	12,5	—
Cu	24,4	—
55 Cu — 45 Ni	22,9	24,9
Ni	25,5	—

Diese Deutung erfährt nunmehr eine wenn auch indirekte Bestätigung in dem Verhalten der Legierungen Silber-Gold. Sowohl aus einigen früheren Messungen Rienäckers[1] wie aus den schon angeführten Schwabs (Tabelle 20) sieht man nämlich, daß hier keinerlei Erniedrigung der Aktivierungsenergie gegenüber dem gewichteten Mittel der Reinelemente auftritt. Es ist jedoch zu bemerken, daß sowohl die Atomdurchmesser wie die Gitterkonstanten von Silber und Gold praktisch gleich sind (Tabelle 18; Lanthanidenkontraktion) und daß auch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Die Gitterdeformationen beim Eintritt eines Silberatoms ins Goldgitter oder umgekehrt können also nicht erheblich sein und dementsprechend kann man keine Abweichung der Aktivierungsenergie von der Additivität erwarten.

[1] G. Rienäcker: Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 353.

3. *Hume-Rothery-Legierungen.*

Die Hume-Rothery-Legierungen, die recht komplizierte Zustandsdiagramme haben, sind von Schwab und Mitarbeitern in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Die untersuchten Legierungen sind folgende:

Cu-Sn[1]	Ag-Al[4]	Ag-Tl[5]	Ag-Bi[5]
Cu-Sb[2]	Ag-Hg[3]	Ag-Sn[3]	Au-Cd[7]
Ag-Zn[3]	Ag-Ga[3]	Ag-Pb[5]	Au-Pb[2]
Ag-Cd[3]	Ag-In[3]	Ag-Sb[6]	Au-Sb[8]

Auf Grund dieses umfangreichen Materials hat Schwab einen nahezu übereinstimmenden Gang der Aktivierungsenergie mit der Zusammensetzung für den größten Teil der untersuchten Systeme feststellen können. Wie man aus den

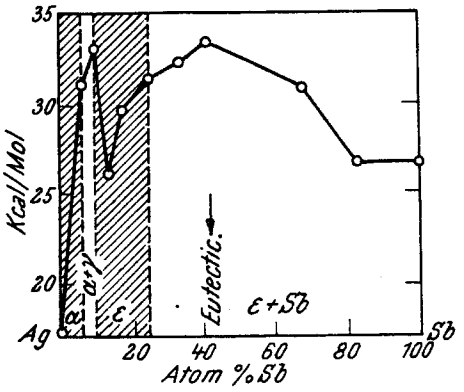


Abb. 19. Aktivierungsenergie der Ameisensäurespaltung an Ag-Sb-Legierungen. (Nach Schwab.)

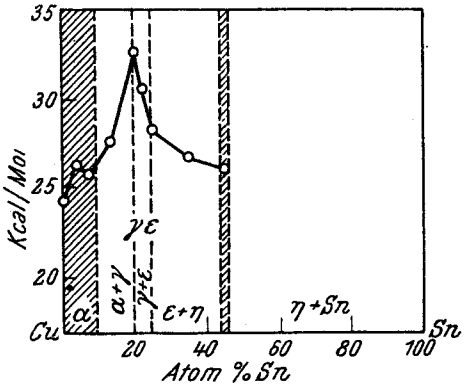


Abb. 20. Aktivierungsenergie der Ameisensäurespaltung an Cu-Sn-Legierungen. (Nach Schwab.)

Abb. 19, 20 und 21 sieht, hat man überall innerhalb der Löslichkeitsgrenze des zweitgenannten Metalles in dem ersten (α-Phase) eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit der Konzentration. Hierauf folgt gewöhnlich ein Abfall mit einem Minimum bei der β-Phase und dann ein neuer Anstieg bis zu einem Maximum bei der Phase γ, von wo ab dann die Aktivierungsenergie wieder abnimmt bis zu den Phasen ε und η. Natürlich können auch scheinbare Abweichungen von diesem Gange auftreten; wenn z. B. die Phase β nicht auftritt (Cu-Sn), so fehlt auch das entsprechende Minimum und die Kurve steigt kontinuierlich durch die Phase α und den zweiphasigen Bereich, bis sie das Maximum bei der γ-Phase erreicht. Bei ausschließlicher Betrachtung des Anstiegs im Existenzbereich der

---

[1] G.-M. Schwab, A. Karatzas: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50** (1944), 242. — G.-M. Schwab, S. Pesmatjoglou: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948), 1046. — G.-M. Schwab: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949).

[2] G.-M. Schwab, G. Petroutsos: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 581.

[3] G.-M. Schwab, G. Holz: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205.

[4] G.-M. Schwab, E. Schwab-Agallidis: Ber. dtsch. chem Ges. **76** (1944), 1228.

[5] G.-M. Schwab, G. Holz: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205. — G.-M. Schwab, N. Theophilides: J. physic. Chem. **50** (1946), 427.

[6] G.-M. Schwab, G. Holz: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205. — G.M. Schwab, A. Karatzas: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50** (1944), 242. — G.-M. Schwab, N. Theophilides: J. physic. Chem. **50** (1946), 427. — G.-M. Schwab: Trans. Faraday Soc. **42** (1946), 689. — G.-M. Schwab: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949).

[7] G.-M. Schwab, S. Pesmatjoglou: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948), 1046. — G.-M. Schwab: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949).

[8] G.-M. Schwab: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949). — G.-M. Schwab, G. Petroutsos: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 581.

α-Phase hat SCHWAB an den Silberlegierungen, die in größter Zahl untersucht wurden, eine einfache Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie des Silbers und der der Legierungen gefunden. Sie lautet:

$$q = q_{Ag} + Ax\,(n-1)^2\,.$$

Hier bedeutet q die Aktivierungsenergie der Legierung, q_{Ag} die des Silbers (17,6 kcal), A eine Konstante, die von der Periode im periodischen System abhängt, der die zweite Komponente angehört ($A = 11$ für die fünfte Periode; $A = 100$ für die sechste Periode), x den Atombruch und n die Valenzelektronenzahl des zweiten Elements. Mit anderen Worten steigt danach die Aktivierungsenergie proportional dem Quadrat der Zunahme an Valenzelektronen, die beim Ersatz von Silber durch das zweite Element auftritt. Der Ausdruck $A\,(n-1)^2$ wird von SCHWAB „atomare Inaktivierung" genannt und ist proportional den in denselben Legierungen auftretenden atomaren elektrischen Widerstandserhöhungen.

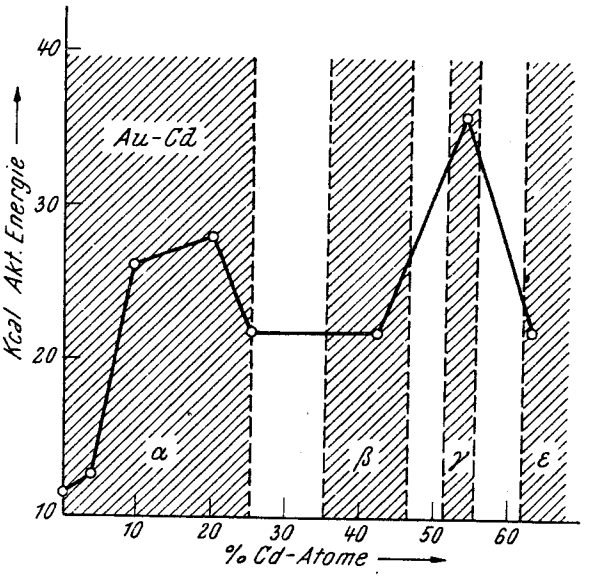


Abb. 21. Aktivierungsenergie der Ameisensäurespaltung an Au-Cd-Legierungen. (Nach SCHWAB.)

Diese Inaktivierung steht im Gegensatz zu dem, was wir bei Legierungen zwischen Elementen erster Art gesehen haben, wo die Auflösung des einen im anderen zu einer synergetischen Verstärkung führte. Es ist allerdings so, daß man in den Fällen, wo SCHWAB die Untersuchung auf das ganze binäre System ausgedehnt hat, sehen kann, daß das zweite Metall eine beträchtlich kleinere Wirksamkeit hat als das Grundelement. Jedoch läßt sich leicht zeigen, daß meist die Erhöhung der Aktivierungsenergie deutlich größer ist als die additiv berechnete. Man hat also hier nicht mit einer synergetischen Verstärkung, sondern vielmehr mit einer *synergetischen Abschwächung* zu tun.

SCHWAB[1] hat für diese Abschwächung eine Deutung auf Grund der *Elektronenstruktur* der Legierungen gegeben, die wir später besprechen werden. Es scheint uns jedoch möglich zu sein, auch eine *strukturelle* Erklärung zu geben. Es ist nämlich festzustellen, daß im allgemeinen die in den untersuchten Legierungen als zweite Komponente eingeführten Metalle nur eine geringe katalytische Wirksamkeit und einen tiefen *Schmelzpunkt* haben, und daß auch die Legierungen selbst tiefere Schmelzpunkte haben als das Grundelement. Wir haben schon früher an verschiedenen Stellen und besonders in Kap. IIb, S. 468, die Wichtigkeit von Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt für die katalytische Wirksamkeit betont, und haben auch beobachtet, daß tiefschmelzende Stoffe meist als Gifte wirken. Man könnte anscheinend annehmen, daß dies von einer Abnahme der Zahl der aktiven Zentren herrührt, die durch die vermehrte Atombeweglichkeit hervorgebracht wird, die ihrerseits dem verminderten Schmelzpunkt entspricht. Dann hätte man aber eine strukturelle Abschwächung. In Wirklichkeit muß man jedoch bedenken, daß die Aktivzentren, die bei der vermehrten Atombeweglich-

[1] G.-M. SCHWAB, G. HOLZ: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205. — G.-M. SCHWAB: Trans. Faraday Soc. **42** (1946), 689.

keit zuerst ihre Wirksamkeit verlieren, aus den isoliertesten Atomen bestehen und deshalb die wirksamsten sind. Daraus folgt eine Verminderung nicht nur der Zahl, sondern auch der mittleren Qualität der Zentren und somit eine synergetische Abschwächung, wie sie SCHWAB beobachtet hat.

Man könnte für die Abschwächung auch noch eine *energetische* Deutung geben. SCHWAB[1] hat beobachtet, daß eine Zunahme der Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion eigentlich einer verminderten Herabsetzung der Aktivierungsenergie der unkatalysierten Reaktion und damit einer verminderten energetischen Einwirkung der Aktivzentren auf die adsorbierten Molekeln entspricht, also einem geringeren Energieüberschuß der aktiven Zentren. SCHWAB war daher ursprünglich zu dem Schluß gekommen, daß die Zunahme der Aktivierungsenergie von einer Verminderung der Gitterenergie der Legierung herkommt. Diese Verminderung steht nun wieder im Einklang mit der Tatsache, daß der Schmelzpunkt der Legierung bei Zunahme des Gehalts an zweiter Komponente abnimmt und auch mit der SCHWABschen Beobachtung, daß die Legierungen mit der höchsten Aktivierungsenergie auch die geringste Plastizität[1] und die höchste Härte[2] aufweisen.

Schwieriger ist nach dieser Auffassung die Deutung der geringen Aktivierungsenergie der Phasen β, ε und η sowie des Maximums der γ-Phase. Man kann hier sagen, daß die drei ersten Phasen einfache Gitter haben, während die Phase γ viel komplizierter ist. Man könnte dann annehmen, daß vom Strukturstandpunkt aus die Veränderung der Atomabstände beim Übergang von einer Phase zur anderen oder die Gitterenergie der verschiedenen Phasen von Einfluß seien. Es ist aber klar, daß die Veränderung der Gitterabstände und der Gitterenergie mit einer Veränderung der Restvalenzen zusammenhängt, die um die Aktivzentren herum auftreten. Dann würde letzten Endes die Änderung der Aktivierungsenergie von einer Änderung der Valenzbindungen abhängen, die bei der Bildung einer intermetallischen Verbindung auftritt, und damit von der Änderung der Elektronenstruktur der Atome in der Legierung. Wir werden tatsächlich später sehen, daß SCHWAB für diese Änderungen der Aktivierungsenergie eine Erklärung gegeben hat, die auf der besagten Elektronenstruktur basiert.

4. Legierungen zwischen Metallen zweiter Art.

Legierungen zwischen Metallen zweiter Art sind bisher vom katalytischen Standpunkt aus nur wenig untersucht worden, wahrscheinlich weil sie nur geringe katalytische Wirksamkeit und damit wenig praktisches Interesse haben. Aus Versuchen von KAPUSTINSKI und SCHMELOW[3] über die Zersetzung von Hydroperoxyd an den Legierungen Blei-Cadmium und Zinn-Wismut (Unmischbarkeit im festen Zustand mit Eutektikum) und Antimon-Wismut (völlige Mischbarkeit im festen Zustand) könnte man schließen, daß die Aktivierungsenergie in Eutektika ein Maximum hätte und dagegen kontinuierlich verläuft, wenn feste Lösungen auftreten. Diese Ergebnisse sind merkwürdig wegen der Gegenwart der reinen Komponenten im Eutektikum, und widersprechen auch den Ergebnissen von RIENÄCKER an Cu-Ag-Legierungen. Nach SHUSHUNOV und FEDYAKOVA[4] dagegen, die die gleiche Reaktion an Zinn-Wismut untersucht haben, liegt beim Eutektikum durchaus kein ausgezeichneter Punkt der Aktivierungs-

[1] G.-M. SCHWAB, G. HOLZ: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205.
[2] G.-M. SCHWAB: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949).
[3] A. F. KAPUSTINSKI, B. A. SCHMELOW: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1940**, 617.
[4] V. A. SHUSHUNOV, K. G. FEDYAKOVA: J. physic. Chem. URSS **23** (1949), 936.

energiekurve vor, wogegen im System Cadmium-Antimon bei einer intermetallischen Verbindung (CdSb) ein Minimum liegt.

5. Geordnete und ungeordnete Atomanordnung.

Wir haben schon früher gesehen, daß die thermische Behandlung einer Legierung nicht nur die katalytische Wirksamkeit im ganzen, sondern speziell die Aktivierungsenergie beeinflußt. Dieser Einfluß kann entweder, wie schon gesagt, einfach von einer Homogenisierung der Legierung herkommen, aber auch vom Übergang aus einer ungeordneten Atomverteilung zu einer geordneten oder auch unmittelbar von der Bildung einer neuen Phase.

Der Übergang von der ungeordneten Atomverteilung zur geordneten ist Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von RIENÄCKER gewesen, und zwar für Legierungen zwischen Metallen erster Art mit vollständiger Mischbarkeit und vor allem für Legierungen der Zusammensetzungen A_3B und AB_3. Bei diesen führt nämlich ein längeres Erhitzen auf 300° zum Erscheinen von Überstrukturlinien in den Röntgenaufnahmen, ein Zeichen für eine besser geordnete Atomanordnung im Gitter, wenn auch mit einer niedrigeren Gittersymmetrie als sie die reinen Metalle aufweisen.

Außer in Abb. 15 und 16 werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen noch besser in der von RIENÄCKER selbst[1] stammenden Tabelle 21 aufgezeigt. Im großen und ganzen beobachtet man immer beim Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase eine Verminderung der Aktivierungsenergie, wie ja schon in den vorhergehenden Abschnitten (S. 492) gezeigt wurde. Nur in den Fällen, wo die geordnete Phase eine vollständig andere Gitterstruktur hat als die ungeordnete (CuAu und CuPt), beobachtet man keinerlei Änderung der Aktivierungsenergie. Auf den ersten Blick könnten diese Ergebnisse seltsam erscheinen, weil sie im Widerspruch stehen mit dem, was wir S. 441 und 451 über Gitterdeformation gesagt haben und was auch MITTASCH[2], HÜTTIG[3], FRICKE[4] und andere geäußert haben über die Wichtigkeit von Gitterlücken und metastabilen Zuständen und allgemeiner über die topochemischen Einflüsse auf die Aktivierungsenergie. Man sollte hier demnach das entgegengesetzte Ergebnis erwarten: eine Zunahme der Aktivierungsenergie beim Übergang Unordnung—Ordnung. Eine gewisse Aufklärung bringen jedoch spätere Versuche von SCHNEIDER[5] mit der Legierung Cu-Au sowie einige Beobachtungen RIENÄCKERS über diese Legierungen[6] und endlich der Vergleich, den SCHNEIDER zwischen dem katalytischen und magnetischen Verhalten der Systeme Cu-Au, Cu-Pd und Cu-Pt auf Grund der Messungen von SEEMANN[7], VOGT[8] und SVENSSON[9] durchführte. Bei der Prüfung der katalytischen Wirksamkeit und der mechanischen Eigenschaften der abge-

---

[1] G. RIENÄCKER, H. HILLEBRAND: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 52. — G. RIENÄCKER, R. BURMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941), 805.

[2] A. MITTASCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 569.

[3] G. F. HÜTTIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 527; Angew. Chem. **49** (1936), 882; Mh. Chem. **69** (1936), 42; Chemiker-Ztg. **61** (1937), 408.

[4] R. FRICKE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46** (1940), 90.

[5] A. SCHNEIDER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 727; **46** (1940), 321.

[6] G. RIENÄCKER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 487.

[7] H. J. SEEMANN, E. VOGT: Ann. Physik (5) **2** (1929), 976. — H. J. SEEMANN: Z. Physik **62** (1930), 824; **84** (1933), 557.

[8] E. VOGT: Ann. Physik (5) **14** (1932), 1. — E. VOGT, H. KRÜGER: Ann. Physik (5) **18** (1933), 763.

[9] B. SVENSSON: Ann. Physik (5) **14** (1932), 699.

schreckten (also völlig ungeordneten) Legierungen Cu-Au beim Tempern mit allmählich zunehmenden Temperaturen hat nämlich SCHNEIDER das Auftreten charakteristischer metastabiler Zustände zwischen 250° und 300° beobachtet.

Tabelle 21. *Atomanordnung und Aktivierungsenergie.* (Nach RIENÄCKER.)

Legierungstyp	Cu_3Au	CuAu	Cu_3Pd	CuPd			Cu_3Pt		CuPt
Zusammensetzung der katalytisch untersuchten Legierungen (Atomprozent) ..	25 Au	50 Au	16,7 Pd	47,2 Pd	51,2 Pd	62 Pd	16,5 Pt	25 Pt	44 Pt
Gittertyp ungeordnet[1]	k. fl.	k. fl.	k. fl.	k. fl.	k. fl.	k. fl.	k. fl.	k. fl.	k. fl.
Gittertyp geordnet[1]	k. fl.	tetr.	k. fl.	k. rzt.	k.rzt.+ k. fl.	k. fl. (?)	k. fl.	k. fl.	trig.
Aktivierungsenergie (kcal) ungeordnet	24,5	24,0	22	23	22	23÷21	17,4	16,1	7,6
Aktivierungsenergie (kcal) geordnet ..	21,3	24,0	16,2	15	14,2	13	8,3	9,3	7,5
Differenz der Aktivierungsenergie (kcal)	3,2	0	5,8	8	7,8	8÷10	9,1	6,8	0
Richtung der Änderung der magnetischen Suszeptibilität.....	dia	**para**	dia	dia	dia	dia	dia (?)	dia	dia

[1] k. fl. = kubisch, flächenzentriert; k. rzt. = kubisch, raumzentriert; tetr. = tetragonal; trig. = trigonal.

Sie sind gekennzeichnet durch sehr deutliche Änderungen der Aktivierungsenergie sowie durch eine anfängliche Zunahme und dann Abnahme der Härte und Festigkeit (Abb. 22). Andererseits zeigt die von SCHNEIDER durchgeführte Gegenüberstellung der magnetischen Eigenschaften (Abb. 23) einen Parallelismus mit den katalytischen. Der Übergang Unordnung—Ordnung führt immer zu einer Verminderung der Atomsuszeptibilität, eine Ausnahme ist die Legierung CuAu, wo auch keine Änderung der Aktivierungsenergie eintritt.

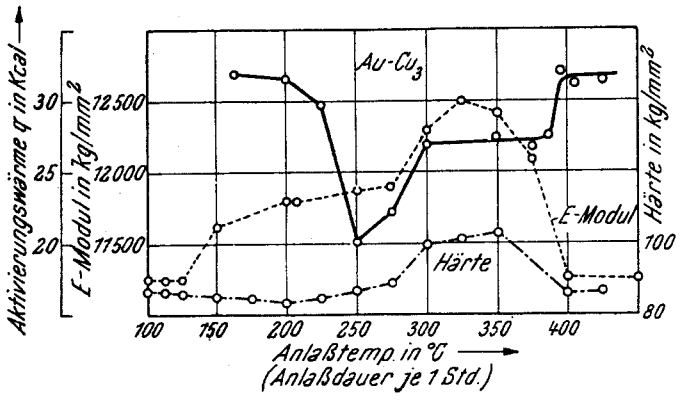


Abb. 22. Katalytische und mechanische Eigenschaften der Legierung $AuCu_3$ als Funktionen der Vorbehandlungstemperatur. (Nach SCHNEIDER.)

Dieser Parallelismus zwischen Aktivierungsenergie einerseits und magnetischen und mechanischen Eigenschaften andererseits, zusammen mit der Tatsache, daß beim Übergang vom ungeordneten zum geordneten Gitter keine merkliche Änderung der Gitterabstände stattfindet, führt zu folgendem Schluß: in diesen Fällen kommen nicht die Gitterdeformationen als solche zur Wirkung, sondern die Katalyse ist eher mit einem besonderen Zustand der *Bindungselek-*

tronen zwischen den Atomen verknüpft, und die erwähnten Änderungen sind Änderungen dieses Zustandes zuzuordnen.

Von einem gewissen Gesichtspunkt aus muß ja der Mechanismus der Aktivierung für geordnete und ungeordnete Legierungen analog sein. In den ungeordneten Mischkristallen bedeuten die auftretenden Gitterdeformationen eine Änderung der Kohäsionskräfte, die sich in einer allgemeinen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei abnehmender Plastizität und in einer Änderung der elektrischen Kenngrößen äußert. Analoge und sogar größere Eigenschaftsänderungen treten auch in den geordneten Mischkristallen auf. Man braucht sich deshalb nicht zu wundern, wenn solche geordnete Phasen, deren Eigenschaften denen der reinen Metalle nahekommen, manchmal auch bessere katalytische Eigenschaften aufweisen. RIENÄCKER selbst hat sich dahin ausgesprochen, daß gewisse Legierungen, z. B. CuAu, nicht als Zweikomponenten-Systeme, sondern als einphasige Kontakte anzusprechen sind. Übrigens läßt sich das auch röntgenographisch bestätigen, indem diese geordneten Legierungen häufig eine andere Kristallstruktur aufweisen als die Komponenten, so daß man an die Bildung intermetallischer Verbindungen zu denken hat.

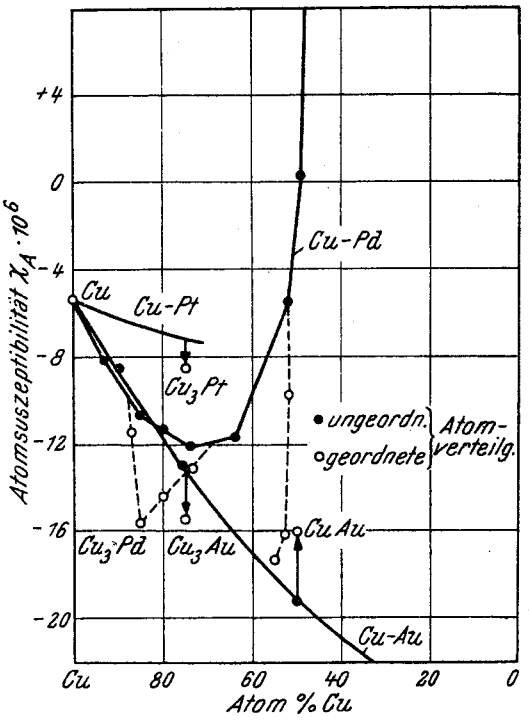


Abb. 23. Magnetische Eigenschaften der Legierungen Cu-Pd, Cu-Pt und Cu-Au im geordneten und ungeordneten Zustand. (Nach SEEMANN, VOGT und SVENSSON.)

6. *Katalytische Wirksamkeit und Elektronenkonzentration.*

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir bei den HUME-ROTHERY-Legierungen und bei den Erscheinungen des Übergangs Unordnung→Ordnung bereits, wenn auch nicht in klarer Form, den Einfluß kennengelernt, den die *Bindungen* zwischen den Atomen einer Legierung und vor allem die Zustände der Bindungselektronen auf die Katalyse und insbesondere auf die Aktivierungsenergie ausüben. Man sieht das auch noch an einer anderen Tatsache: an der Änderung der katalytischen Wirksamkeit am Curie-Punkt beim Übergang vom Ferromagnetismus zum Paramagnetismus. Dieser Übergang wurde von HEDVALL für reine Metalle[1], für HEUSLER-Legierungen[2], für Cu-Ni und Co-Pd[3] und für Stahl[4] gefunden, und von anderen Autoren[5] bestätigt. Allerdings bezieht er sich nach SCHWAB (Verhandlungen Göteborg 1952) nur auf das Curie-Intervall

[1] J. A. HEDVALL, E. GUSTAVSON: Svensk kem. Tidskr. **46** (1934), 64. — J. A. HEDVALL, R. HEDIN, O. PERSSON: Z. physik. Chem., Abt. B **27** (1934), 196. — J. A. HEDVALL, F. SANDFORD: Z. physik. Chem., Abt. B **29** (1935), 455. — J. A. HEDVALL: Chem. Reviews **15** (1934), 139; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 445; Atti Congr. int. Chim., X Congr., Roma **2** (1938), 255.

[2] J. A. HEDVALL, R. HEDIN: Z. physik. Chem., Abt. B **30** (1935), 280.

[3] J. A. HEDVALL: Z. physik. Chem., Abt. B **41** (1938), 163; Angew. Chem. **54** (1941). 505. — G. COHN, J. A. HEDVALL: J. physic. Chem. **46** (1942), 841.

[4] J. A. HEDVALL, A. BERG: Z. physik. Chem., Abt. B **41** (1938), 388.

[5] I. T. KOYANO, R. ITO: J. chem. Soc. Japan **62** (1941), 948.

selbst und nicht auf die Aktivierungsenergie der beiden Zustände. Wir haben auch bereits gesehen, daß sich aus den Deutungen von COUPER und ELEY[1] sowie von DOWDEN und REYNOLDS[2] für den Vergleich mit der paramagnetischen Suszeptibilität folgern läßt, daß die katalytische Wirksamkeit der Metalle und Legierungen mit der Anwesenheit unaufgefüllter d-Bahnen in Beziehung steht.

Um diese Überlegungen in eine schärfere Form zu kleiden, hat SCHWAB erstmals die Aktivierungsenergie mit der Elektronenkonzentration der Legierungen im Sinne der HUME-ROTHERYschen Regel (S. 494) in Beziehung gesetzt. Er hat gefunden, daß in Legierungen zwischen Metallen erster Art und in HUME-ROTHERYschen α-Phasen mit der Abnahme der Elektronenkonzentration eine Verminderung der Aktivierungsenergie Hand in Hand geht[3]. Zum Beispiel beobachtet man in Legierungen zwischen Kupfer oder Silber (Elektronenkonzentration 1) mit Metallen der achten Gruppe (Elektronenkonzentration 0) eine Abnahme der Aktivierungsenergie, während in den α-Phasen beim Zulegieren von Metallen höherer Elektronenkonzentration zum Kupfer oder Silber die Aktivierungsenergie zunimmt (S. 495). Sie steigt auch bei Zunahme der Valenzelektronenzahl des Zusatzatoms, weil auch dabei die Elektronenkonzentration der Legierung steigt.

Diese Beobachtung gilt nicht mehr, wenn man zu den Phasen β, γ usw. der HUME-ROTHERY-Systeme übergeht, weil dann mit wachsender Elektronenkonzentration die Aktivierungsenergie von einem Maximum bei der γ-Phase nicht nur nach der β-Phase hin, sondern auch nach den Phasen ε und η hin, also bei steigender Elektronenkonzentration, abnimmt.

Um diese Tatsachen zu erklären, ist SCHWAB[4] tiefer auf den katalytischen Vorgang eingegangen, besonders bei der von ihm studierten Ameisensäuredehydrierung. Er bemerkt, daß die verschiedenen HUME-ROTHERY-Phasen sich ja nicht nur in der Elektronenkonzentration unterscheiden, sondern auch in dem verschiedenen Füllungsgrad der BRILLOUIN-Zonen, d. h. der Bande von Energieniveaus, in denen sich die Elektronen der metallischen Bindung (das sogenannte Elektronengas) befinden können. Durch quantenmechanische Überlegungen läßt sich nämlich zeigen, daß diese Zone in den Phasen α, β und ε wegen der einfacheren Gitterstruktur nur zu etwa 70 % aufgefüllt ist. Die kompliziertere γ-Phase hat eine viel gefülltere Zone (88,4 %). Daraus folgt, daß die erstgenannten Phasen die Dichte ihres Elektronengases noch durch Zufuhr neuer Elektronen von außen erhöhen können, insbesondere aus den am Katalysator adsorbierten Molekeln der reagierenden Stoffe.

Nach SCHWAB ist die Bindung zwischen Substrat (reagierendem Stoff) und Katalysator eine homöopolare; die reagierenden Molekeln werden an den Katalysator gebunden, indem sie ihm einige ihrer Elektronen abtreten, die sich dann den Valenzelektronen des Katalysatormetalls zugesellen. So entsteht eine besonders reaktionsfähige Verbindung (Adsorptions- und Chemisorptions-Verbindung). In analoger Weise läßt sich z. B. die Adsorption von Wasserstoff an Metallen beschreiben, indem man annimmt, daß die Protonen (Wasserstoffkerne) sich in den Leerstellen des Kristallgitters verteilen, während die Elektronen in das Elektronengas aufgenommen werden.

Die thermische Aktivierungsenergie der reagierenden Molekeln muß demnach dazu dienen, diesen Eintritt der Elektronen aus den Molekeln in die freien

---

[1] A. COUPER, D. D. ELEY: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 172.
[2] D. A. DOWDEN, P. W. REYNOLDS: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 184.
[3] G.-M. SCHWAB, G. HOLZ: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944), 205.
[4] G.-M. SCHWAB: Trans. Faraday Soc. **42** (1946), 689. — G.-M. SCHWAB: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949).

Energieniveaus des Elektronengases herbeizuführen. Da nun aber bei Auffüllung der BRILLOUIN-Zone die tieferen Niveaus zuerst besetzt werden und dann die höheren, so folgt daraus, daß, je voller die Zone ist, um so höher die erforderliche Energie für den Eintritt der Elektronen und um so größer auch die Aktivierungsenergie sein muß. In einer nahezu vollen Zone erfordert der Eintritt neuer Elektronen eine besonders hohe Energiezufuhr. Dies ist es, was man an der γ-Phase im Vergleich zu den anderen Phasen beobachtet.

Zur Vervollständigung seiner Theorie hat SCHWAB noch andere Legierungen untersucht: Fe-C, Fe-Au, Cu-Mg[1], und hat bei ihnen, gestützt auch auf röntgenographische, elektrische und magnetische Messungen, die Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und Füllungsgrad der BRILLOUIN-Zone bestätigen können. Er hat dann umgekehrt diese Beziehung wieder zur Deutung gewisser intermetallischer Verbindungen herangezogen. Weiter hat er festgestellt, daß die *Härte* der HUME-ROTHERY-Legierungen der Aktivierungsenergie etwa parallel läuft. Er hat dann die Änderung der Härte mit der Temperatur untersucht und aus dem Temperaturgang der Warmhärte eine Aktivierungsenergie der Gleitung berechnen können, die wieder in der γ-Phase maximal und in den anderen Phasen geringer ist.

c) Edelmetalle der achten Gruppe.

Legierungen zwischen Platinmetallen sind vom thermischen und Strukturstandpunkt nur ganz wenig untersucht worden. Es ist jedoch in Anbetracht der Ähnlichkeit der Atomabstände und in Anbetracht der kristallographischen Isomorphie anzunehmen, daß Platin, Palladium, Iridium und Rhodium untereinander in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden. Im Falle der Legierungen Platin-Rhodium hat sich diese Annahme tatsächlich durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit als richtig erwiesen. Im Gegensatz zu den genannten kubischen Metallen kristallisieren Osmium und Ruthenium hexagonal. Im System Platin-Ruthenium hat sich die Löslichkeitsgrenze für Ruthenium im Platin (kubische Phase) zu 70 Atomprozent festlegen lassen. Für die anderen Legierungen gibt es keine einschlägigen Untersuchungen.

Die Verwendung von Platin und seinen Legierungen hat große praktische Bedeutung für die technische Gewinnung von Salpetersäure durch *Verbrennen von Ammoniak*. Die Arbeiten über die für diese Reaktion vorgeschlagenen Mischkatalysatoren sind sehr zahlreich. Einige Gemische haben den Vorteil größerer Alterungsbeständigkeit und geringeren Verschleißes. Außerdem haben einige, insbesondere Mischungen Platin-Rhodium, die Eigenschaft, höhere Ausbeuten zu liefern.

Das Studium der Katalysatoren für die Ammoniak-Oxydation bietet besonderes Interesse, weil es einer der Fälle ist, wo der Katalysator besonders scharfen Arbeitsbedingungen ausgesetzt ist: erhöhter Temperatur, enormen Stoffmengen, die je Oberflächeneinheit des Katalysators umgesetzt werden, und besonderen kinetischen Anforderungen der Reaktion, die ja im Stadium des Stickoxyds stehen bleiben muß und nicht bis zu dessen Zersetzung führen darf. Gefordert wird vom Katalysator mechanische Festigkeit und nicht zu hohe Tendenz zur Rekristallisation.

Alle vergleichenden Untersuchungen verschiedener Katalysatoren stützen sich auf die Bestimmung der Ausbeute an Stickoxyd, die für manche Kontakte 99 % überschreitet. Da aber eine Abnahme der Ausbeute nicht etwa von Ammo-

[1] G.-M. SCHWAB: Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949). — G.-M. SCHWAB, G. PETROUTSOS: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 581.

niak herkommt, das nicht reagiert hat, sondern von einer Zersetzung des gebildeten Stickoxyds, so geht daraus hervor, daß eine höhere Ausbeute durchaus nicht ein Zeichen ist für eine höhere katalytische Wirksamkeit der Hauptreaktion

$$2\,NH_3 + \frac{5}{2}\,O_2 = 2\,NO + 3\,H_2O,$$

sondern eher für eine geringere Wirksamkeit auf die Nebenreaktionen. Trotzdem ist eine Betrachtung der in dieser Richtung systematisch ausgeführten Arbeiten nicht ohne Interesse.

Man muß berücksichtigen, daß es sich um Reaktionen handelt, für die man die höchsten Raumgeschwindigkeiten hat (die Werte von 100000 ÷ 1000000 Gasvolumen pro Katalysatorvolumen erreichen). Es handelt sich im allgemeinen um netzförmige Katalysatoren, deren Oberfläche nur von einem Teil des Gases berührt wird. Man muß annehmen, daß die Reaktion auf der Metalloberfläche beginnt, die die freien Radikale liefert. Letztere diffundieren in die Gasphase, wo die Reaktion, weit vom Katalysator entfernt, in homogener Phase zu Ende geht. In diesen Fällen darf der Katalysator nicht porös sein, um nicht durch zu langen Kontakt die Zersetzung der instabilen Reaktionsprodukte zu bewirken.

Bei dieser Katalyse ist das meistverwendete Metall Platin. Im reinen Zustand läßt es Ausbeuten bis 96 % erreichen. Reines Platin hat aber den Nachteil, im Gebrauch eine Verschlechterung der *mechanischen Eigenschaften* und einen beträchtlichen *Gewichtsverlust* zu erfahren. Man hat den Zusatz der allerverschiedensten Metalle zum Platin versucht, um seine Eigenschaften zu verbessern. Es ist klar, daß die praktische Bedeutung eines Verstärkers nicht nur darin liegen kann, die Ausbeute zu erhöhen, sondern auch darin, die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und besonders den Gewichtsverlust zurückzudrängen. Er hängt nämlich von der Tendenz der Legierung zur *Rekristallisation* unter Volumvermehrung ab. Dabei nimmt die Porosität zu und damit die Leichtigkeit, mit der die Oberflächenpartikeln mechanisch von den Gasen weggerissen werden. Einige Autoren allerdings schreiben diesen Verlust auch einer echten Flüchtigkeit der Metalle unter den gegebenen Arbeitsbedingungen zu.

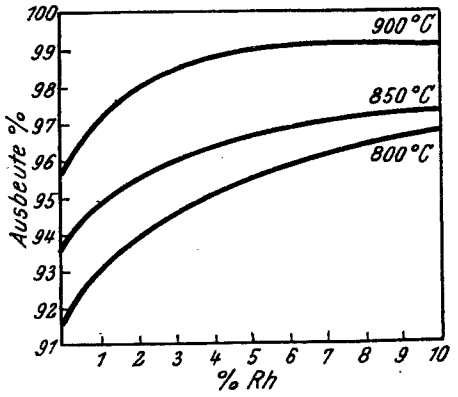


Abb. 24. Einfluß des Rhodiums auf die Ausbeute der Ammoniakverbrennung an Platin. (Nach Handfort und Tilley.) 1,45 kg NH_3/g Pt in 24 Stdn., 1 atm 34 Maschen/cm, 0,075 mm Durchmesser.

Nach Adadurow[1] soll dies auch mit der Wasserstoffadsorption am Metall in Beziehung stehen. Der Zusatz von Rhodium oder Wolfram[2], die Wasserstoff nicht adsorbieren, verbessert nämlich die Widerstandsfähigkeit des Platins. Die besten Ergebnisse erzielt man bei Zusatz von Rhodium. In Abb. 24 nach Handfort und Tilley[3] ist die zunehmende Ausbeute als Funktion des Rhodiumgehaltes der Legierungen Platin-Rhodium aufgetragen. Die Zunahme der Ausbeute ist beträchtlich bei kleinen Rhodium-

[1] I. J. Adadurow: Ukrain. chem. J. **10** (1935), 106.

[2] I. J. Adadurow, W. I. Atroschtschenko: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **9** (1936), 1221. — I. J. Adadurow, N. J. Pewni: J. physic. Chem. URSS **12** (1938), 451.

[3] S. L. Handfort, J. N. Tilley: Ind. Engng. Chem. **26** (1934), 1287.

gehalten und steigt bei weiterer Zunahme an Rhodium einsinnig, aber immer langsamer und asymptotisch an. Bei hohen Temperaturen erreicht man schon mit Rhodiumgehalten von 6÷7 % praktisch die höchstmöglichen Ausbeuten. Ein Rhodiumgehalt von 10 % erlaubt aber die *Lebensdauer* des Katalysators stark zu vergrößern (Abb. 25).

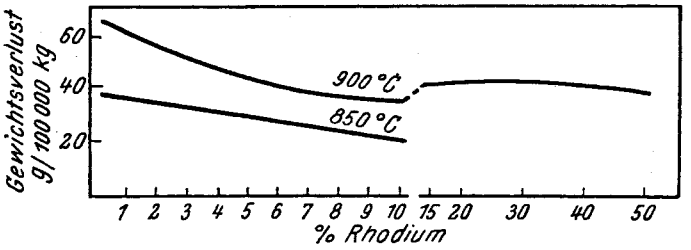


Abb. 25. Einfluß des Rhodiums auf den Platinverlust bei der Ammoniakverbrennung. (Nach HANDFORT und TILLEY.) 10,5÷11 % NH_3.

Nach KRAUSS und SCHULEIT[1] ist auch die *Kinetik* des Vorganges an Platin-Rhodium und an Platin verschieden. HANDFORT und TILLEY[2] haben auch mit anderen Metallen Versuche durchgeführt. Auch Palladium und Rhenium erhöhen als Zusätze zum Platin unter bestimmten Bedingungen die Ausbeute, haben aber den Nachteil, brüchige Legierungen zu bilden. Dies hatte schon DECARRIÈRE[3] für die Legierungen Platin-Palladium erkannt. Andere Elemente, wie Wolfram, erhöhen zwar die Widerstandsfähigkeit erheblich, setzen aber in Mengen über 3 % die Ausbeuten herab. Beim Molybdän hat man nur eine Zunahme der Widerstandsfähigkeit, aber schon bei kleinen Zusätzen eine starke Verminderung der Ausbeuten.

In der Mehrzahl der Fälle wird also die Zunahme der Widerstandsfähigkeit durch Metalle mit einem höheren Schmelzpunkt als Platin bewirkt. Eine Ausnahme macht Kupfer, das ebenfalls Widerstandsfähigkeit und Ausbeute erhöht, wenn auch weniger als Rhodium.

Auch binäre Palladium-Legierungen lassen sich durch Zusatz kleiner Mengen anderer Metalle verstärken. Doch haben solche Legierungen wegen des niedrigeren Schmelzpunkts des Palladiums eine zu hohe Rekristallisationstendenz und werden deshalb schon nach wenigen Stunden des Gebrauchs äußerst brüchig. Auch andere Autoren haben verschiedene Legierungen untersucht[4], insbesondere ternäre, und haben gute Ergebnisse mit ternären Legierungen von geringem Wolframgehalt erzielt. In manchen Fällen (Platin-Silber) hat man auch beobachtet, daß kleine Mengen von Silber die Ausbeute erhöhen und große sie herabsetzen. Es kommt natürlich auf die Oberflächenzusammensetzung an; so liefert platiniertes Silber (mit 20 % Platin) sogar höhere Ausbeuten als reines Platin, während eine Ag-Pt-*Legierung*[5], selbst wenn sie silberärmer ist, niedrige Ausbeuten gibt.

Die Katalysatoren der Ammoniakverbrennung sind ein recht interessanter Fall, weil es sich um eine der wenigen technischen Reaktionen handelt, wo der Katalysator in Form des *kompakten* Metalls (Netze) verwandt wird. Ein entsprechender Fall liegt noch bei der Gewinnung von Formaldehyd vor; in beiden Fällen handelt es sich um Oxydationen, die nicht zu den reversiblen Reaktionen gehören, und die Bedingungen maximaler Ausbeute für die erwünschte Reak-

[1] W. KRAUSS, H. SCHULEIT: Z. physik. Chem., Abt. B 45 (1939), 1.
[2] S. L. HANDFORT, J. N. TILLEY: Ind. Engng. Chem. 26 (1934), 1287.
[3] E. DECARRIÈRE: Bull. Soc. chim. France (4) 37 (1925), 412.
[4] I. J. ADADUROW, W. I. ATROSCHTSCHENKO: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. 9 (1936), 1221. — I. J. ADADUROW, N. J. PEWNI: J. physic. Chem. URRS 12 (1938), 451. — I. J. ADADUROW: J. chem. Ind. URSS 14 (1934), 917. — I. J. ADADUROW, W. I. ATROSCHTSCHENKO: Ukrain. chem. J. 11 (1939), 209.
[5] I. J. ADADUROW, J. M. DEUTSCH, N. A. PROSOROWSKI: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. 9 (1936), 807.

tionsrichtung hängen mehr von kinetischen als von thermodynamischen Faktoren ab, da ja das thermodynamische Gleichgewicht zur praktisch völligen Zersetzung des erhaltenen Produkts führen würde. Hierhin würde man gelangen, wenn man dieselben Katalysatoren in sehr fein verteilter Form verwenden würde, wo sie eine viel stärkere katalytische Wirkung haben, oder wenn man die Kontaktzeiten verlängern würde.

In jüngster Zeit wurden Katalysatoren aus Platinnetzen auch noch für eine andere interessante technische Reaktion verwendet, nämlich die Synthese von *Blausäure* aus Methan, Ammoniak und Luft nach der Gleichung:

$$CH_4 + NH_3 + \frac{3}{2} O_2 = HCN + 3\, H_2O.$$

Nach Thomas[1] bekommt man praktisch dieselben Ausbeuten, ob man reine Platinnetze oder Legierungen mit $2 \div 10\,\%$ Rhodium oder $2\,\%$ Iridium verwendet. Jedoch haben die Legierungskatalysatoren eine höhere Lebensdauer, die bei $10\,\%$ Rhodium bis zu fünfmal erhöht ist. Der Zusatz anderer Metalle hat demnach auch für diese Reaktion die gleiche Wirkung, wie wir sie bei der Ammoniakverbrennung gesehen haben.

Eine Prüfung aller binären Mischungen (im Verhältnis 1 : 1) zwischen den Metallen der Platingruppe ist von Remy und Schaefer[2] an der Knallgasreaktion versucht worden. Jedoch sind, vielleicht wegen der Inhomogenität der Legierung (der Kontakt war durch Erhitzen von mit Chloridlösung der gewünschten Metalle getränktem Asbest gewonnen), die Ergebnisse nicht einfach und beschränken sich auf eine Reihenfolge der Aktivitäten der verschiedenen Gemische, ohne daß man wenigstens Additivität der katalytischen Eigenschaften gefunden hätte. Auch Levi[3] hat Mischungen von Platin mit $10\,\%$ Os, Ir, Pd, Ru und Rh (auf Kieselgur und Magnesiumsulfat als Trägern) untersucht. Die Ergebnisse bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zeigen, daß Palladium und Ruthenium die Wirkung des Platins oberhalb 450° steigern können. Iridium, Rhodium und Osmium wirken dagegen herabsetzend. Bei der Zersetzung von *Hydroperoxyd* dagegen mit denselben Katalysatoren wirkte nur Osmium verstärkend und alle anderen Zusätze herabsetzend. Es ist auch hier wie bei den Versuchen von Remy zu bemerken, daß der durch Erhitzen und Reduzieren der Chloride erhaltene Katalysator meistens nicht als homogene Legierung anfällt.

Unter sonstigen Arbeiten über Edelmetall-Legierungen der achten Gruppe wollen wir außer einigen über kolloidale Mischungen Platin-Palladium (siehe Kap. III D 1 S. 723) hier noch die von Srikantan[4] über die Legierung Platin-Iridium erwähnen, die bei der Wassergas-Gleichgewichts-Einstellung ein Wirksamkeitsmaximum um $5\,\%$ Iridium feststellt.

In den letzten Jahren haben sich die Verfahren, die Platin-Metall als Katalysator für Isomerisationen von Kohlenwasserstoffen verwenden, sehr entwickelt (Plattforming). Es handelt sich jedoch um Trägerkontakte, die gesondert abgehandelt werden.

---

[1] A. Thomas: Ann. Chimie (12) 4 (1949), 258.
[2] H. Remy, B. Schaefer: Z. anorg. allg. Chem. **136** (1924), 149.
[3] G. R. Levi, M. Faldini: Giorn. Chim. ind. appl. **9** (1947), 223. — G. R. Levi: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. 8 (1938), 409.
[4] B. S. Srikantan: J. Indian chem. Soc. **6** (1929), 949.

d) Feste Lösungen zwischen Eisen, Kobalt und Nickel.

Die drei Elemente Eisen, Kobalt und Nickel, die vom chemischen Standpunkt aus beträchtliche Ähnlichkeiten aufweisen, haben trotzdem komplizierte binäre Zustandsdiagramme, weil sie, wie bekannt, im festen Zustand als Metalle je nach der Temperatur in verschiedenen Formen auftreten können (Abb. 26, 27, 28).

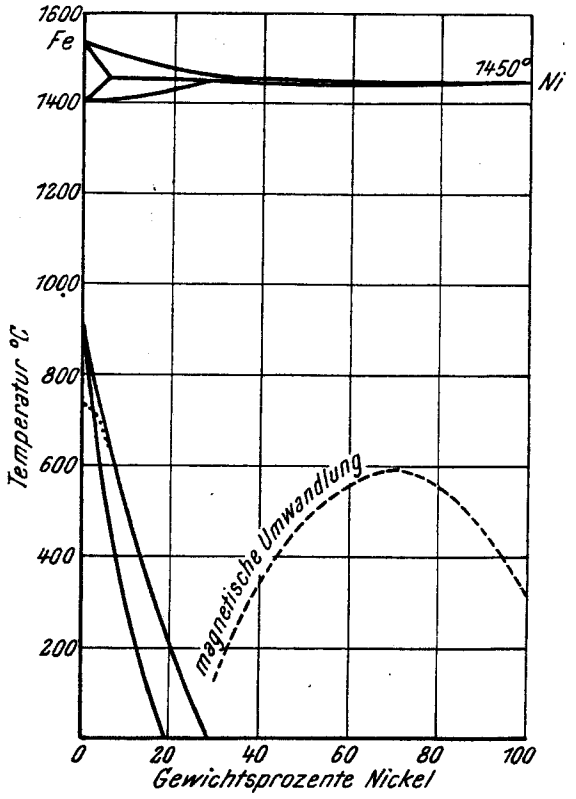


Abb. 26. Zustandsdiagramm Fe-Ni.

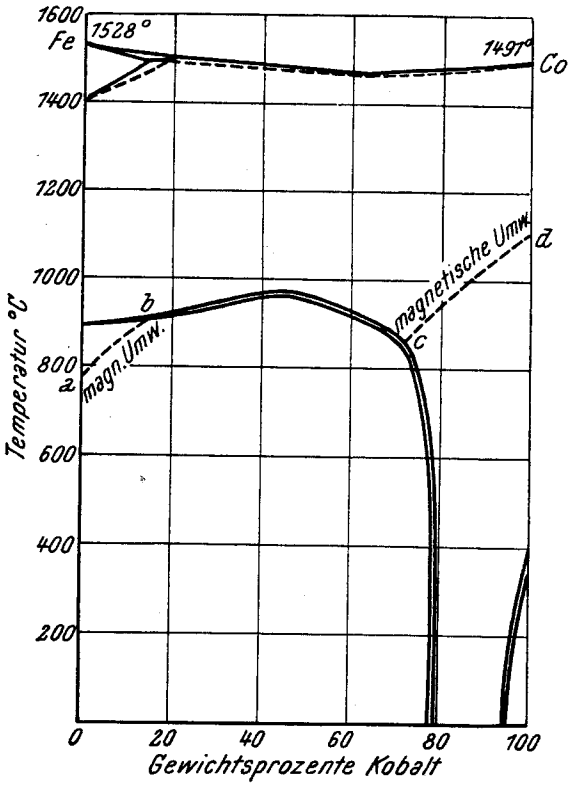


Abb. 27. Zustandsdiagramm Co-Fe.

Bei hoher Temperatur ist bei allen die kubisch-flächenzentrierte Form beständig (γ-Fe, β-Co und Nickel). In diesem Gebiet ist die gegenseitige Mischbarkeit vollständig. Es ist jedoch zu bemerken, daß das Existenzgebiet dieser Mischungen, wie aus den Zustandsdiagrammen ersichtlich, im allgemeinen bei zu hohen Temperaturen liegt, als daß sie als Katalysatoren in Frage kämen. Diese Metalle haben nämlich hauptsächlich hydrierende (allenfalls dehydrierende) Eigenschaften und werden bei organischen Substanzen im allgemeinen nur bei niedriger Temperatur ($< 200°$) verwendet. Bei höherer Temperatur ($> 400°$) überwiegen Nebenreaktionen, und außerdem würde bei hoher Temperatur die Sinterung die Wirksamkeit des Kontakts rasch herabsetzen.

Bei tiefen Temperaturen liegt im allgemeinen immer eine Mischungslücke vor, und je nach dem Überwiegen des einen oder des anderen Elementes bildet sich ein kubisches (flächenzentriertes oder raumzentriertes) oder ein hexagonales Gitter (Tabelle 22).

Für die Legierungen Fe-Co und Fe-Ni folgen übrigens auch innerhalb des Löslichkeitsfeldes die Gitterdimensionen bei veränderter Zusammensetzung *nicht* dem linearen Gesetz. Deshalb sind diese Systeme besonders interessant für das Studium der katalytischen Wirksamkeit der Legierungen. Trotzdem sind aber bisher auf diesem Gebiet nur wenige Arbeiten durchgeführt worden.

Die meisten Untersuchungen betreffen die Legierungen Co-Ni, die für die Benzinsynthese nach FISCHER von Interesse waren und die man meist nach dem RANEY-Verfahren gewinnt, indem man eine ternäre Legierung von Kobalt und

Nickel mit Aluminium oder Silicium bis zur vollständigen oder unvollständigen Entfernung des dritten Elements mit Lauge behandelt. Allerdings sind im allgemeinen in derart erhaltenen Katalysatoren immer gewisse, wenn auch kleine, Mengen von Silicium oder Aluminium neben ihren Oxyden zugegen, die während des Waschens durch Hydrolyse ausgefallen sind, so daß man nicht mit absoluter Sicherheit von binären Legierungen sprechen kann. (Nach TSUNEOKA und MURATA[1] sollen von einer Legierung Ni: Co: Si = 1:1:2 nach dem Angriff durch Natronlauge noch 4% nichtextrahierbares Silicium zurückbleiben, s. a. die Arbeiten von IPATIEFF[2], S. 550.)

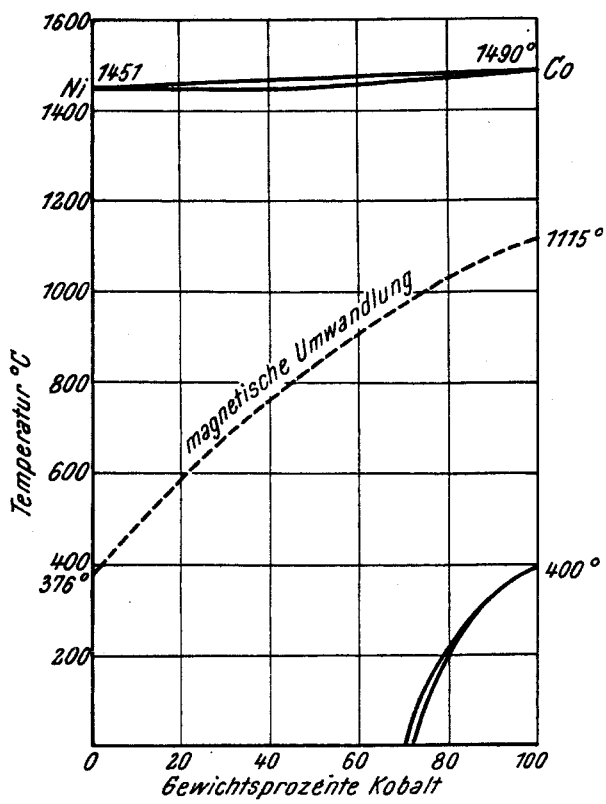


Abb. 28. Zustandsdiagramm Co-Ni.

Überdies ist es nach der Darstellungsmethode zweifelhaft, ob Kobalt und Nickel wirklich als *Mischkristall* vorliegen. Es müßten diese Katalysatoren röntgenographisch untersucht werden, um dies sicher beurteilen zu können. Im allgemeinen beschränken sich die verschiedenen Verfasser[3] darauf, zu sehen, ob man aus ternären Legierungen mit Silicium, Aluminium oder anderen Elementen die besten Katalysatoren erhält, mit dem Ergebnis, daß das erste das beste ist. Nur FISCHER beobachtet auch die Veränderung der Ausbeute bei Änderung des Verhältnisses Co : Ni und findet, daß bis 20% Ni die Ausbeuten praktisch konstant sind und dann fallen.

Tabelle 22. *Löslichkeitsgrenzen der Legierungen zwischen Eisen, Kobalt und Nickel bei tiefen Temperaturen* (Atomprozent).

System	Gitter		
	kub. raumzentr.	kub. flächenzentr.	hexagonal
Fe-Co	0 ÷ 78% Co	80÷95% Co	96÷100% Co
Fe-Ni	0 ÷ 5% Ni	25 (30)÷100% Ni	
Co-Ni		0 ÷ 75% Co	80÷100% Co

Es handelt sich jedoch um eine sehr delikate und außerdem sehr spezielle Reaktion, in der die Selektivität eines gegebenen Elements sicherlich die Haupt-

[1] S. TSUNEOKA, Y. MURATA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **33** (1937), 305.

[2] V. N. IPATIEFF, H. PINES: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5320.

[3] F. FISCHER, K. MAYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 253. — S. TSUNEOKA, Y. MURATA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **30** (1936), 1; **33** (1937), 305; **27** (1935), 23; J. Soc. chem. Ind. Japan **39** (1936), 267 B. — S. TSUNEOKA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **25** (1934), 144; J. Soc. chem. Ind. Japan **17** (1934), 738 B.

rolle spielt und wo man über eine wirkliche Verstärkung durch Zusatz eines zweiten Elements wenig sagen kann.

Daß jedoch diese Legierungen sehr gute *Hydrierungskatalysatoren* sind, wird im allgemeinen auch von anderen Verfassern bestätigt[1]. Nach PAUL[2] soll der Zusatz von $3 \div 10\,\%$ Kobalt zum Nickel eine verstärkende Wirkung haben. Dann wäre Kobalt ein Verstärker. Außer der RANEY-Methode können Nickel-Kobalt-Legierungen auch durch Reduktion des Mischkristalls aus ihren Oxyden gewonnen werden. Es ist anzunehmen, daß dann, wenn die Temperatur zur Reduktion ausreicht, die erhaltene Legierung wirklich homogen ist. Solche Katalysatoren aus der Oxydmischung haben sich als sehr gut erwiesen mit Wirksamkeiten, die derjenigen der reinen Metalle gleich und manchmal überlegen sind. So steht es nach KAHLENBERG und RITTER[3] bei der Ölhydrierung, nach NATTA, RIGAMONTI und BEATI[4] bei der Furfurolhydrierung, nach KINO und KATO[5] bei der Hydrierung der Ketone und nach LONG, FRAZER und OTT[6] auch bei der Benzolhydrierung.

Die Arbeit der letzten Autoren ist besonders interessant, weil die *Benzolhydrierung* in der Gasphase nicht nur an den Legierungen Co-Ni untersucht wurde, sondern an allen drei Systemen Fe-Co, Fe-Ni und Co-Ni (Tabelle 23). Die Katalysatoren wurden sehr sorgfältig durch Fällen der Hydroxyde, Waschen, elektrodialytische Entfernung von Alkali und nachfolgende Reduktion unter normalisierten Bedingungen hergestellt. Die Autoren wollen beobachtet haben, daß das kubisch-raumzentrierte Eisen unwirksam ist, Kobalt und Nickel aber mit ihrem flächenzentrierten Gitter sehr wirksam. Die Mischungen der beiden letzten sollen sehr wirksam sein, wenn auch im Verhältnis etwas zu wenig, die Mischungen Fe-Co und Fe-Ni dagegen nur wirksam innerhalb der Grenzen des flächenzentrierten Gitters und unwirksam oder ganz wenig wirksam in den Gebieten des kubisch-raumzentrierten Gitters. Die Verfasser wollen also die katalytische Wirksamkeit hauptsächlich mit dem *Gittertyp* in Beziehung setzen. Während Legierungen Fe-Ni mit 50 % Ni und flächenzentriertem Gitter noch gut wirksam sind, haben die kubisch-raumzentrierten Legierungen Fe-Co mit 50 % Co keine oder fast keine Wirksamkeit. Dagegen schließen neuerdings LIHL, WAGNER und ZEMSCH[7] aus ihren Versuchen, daß nicht eigentlich der Gittertyp die Wirksamkeit bestimmt, sondern die in zweiphasigen Legierungen in den Aufwachsflächen kubischer und hexagonaler Kristallite auftretenden Spannungszonen.

Da hier die Darstellungsmethoden der Katalysatoren streng genormt waren, könnte man daraus den Schluß ziehen, daß die von den Autoren gefundenen Wirksamkeitsunterschiede hauptsächlich Unterschieden der Aktivierungsenergien entsprechen. Es ist jedoch zu bemerken, daß bei der Kompliziertheit dieser Legierungssysteme und der nichtlinearen Zusammensetzungsfunktion der Gitterkonstanten eine größere Zahl von Versuchen als die publizierten notwendig

---

[1] I. B. RAPOPORT, Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **11** (1938), 723, 1056. — J. I. SSILTSCHENKO: J. Chim. appl. **12** (1939), 421. — I. B. RAPOPORT, J. I. SSILTSCHENKO: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 1427.

[2] R. PAUL: Bull. Soc. chim. France **1946**, 208.

[3] L. KAHLENBERG, G. J. RITTER: J. physic. Chem. **25** (1921), 89.

[4] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Atti 28 Riunione S. I. P. S. **3** (1939), 385; Chim. e Ind. **23** (1941), 117.

[5] K. KINO, S. KATO: J. Soc. chem. Ind. Japan **42** (1939), 362 B.

[6] J. H. LONG, J. C. W. FRAZER, E. OTT: J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 1101.

[7] F. LIHL, H. WAGNER, R. ZEMSCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56** (1952), 612, 619; s. a. F. LIHL, R. ZEMSCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **57** (1953), 58.

wäre, um sicherere Schlüsse über die Veränderlichkeit der Wirksamkeit mit der Zusammensetzung ziehen zu können.

LONG, FRAZER und OTT haben auch beobachtet, daß man andere Ergebnisse erhält, wenn man mit der Hydrierung von *Äthylen* arbeitet. Das würde mit der Anschauung gewisser Autoren übereinstimmen, daß die hydrierende oder dehydrierende Wirksamkeit gegenüber bestimmten Stoffen an das Vorliegen bestimmter Atomabstände im Gitter des Kontaktes gebunden sei. Jedoch ist es recht wahrscheinlich, daß die Ergebnisse von LONG und Mitarbeitern auch mit den magnetischen Eigenschaften und vor allem mit der *Elektronenkonfigu-*

Tabelle 23. *Hydrierung von Benzol in der Dampfphase.* (Nach LONG, FRAZER und OTT.)

Katalysator %	Temperatur für einen Hydrierungsgrad von			Gittertyp	Gitterkonstante Å	Bemerkung
	10 %	50 %	90 %			
100 Ni	53°	66°	72°	fl. z.	3,5154 ± 0,0006	
100 Fe	—	—	—	raumz.	2,8602 ± 0,0007	immer unwirksam
100 Co	—	43°	61°	fl. z. (hexagon.)	3,5343 ± 0,0010 —	Hauptlinien schwach
74,7 Ni—25,3 Fe	90°	108°	126°	fl. z.	3,5430 ± 0,0007	
49,1 Ni—50,9 Fe	93°	120°	131°	fl. z.	3,5615 ± 0,0009	
24,1 Ni—75,9 Fe	100°	129°	149°	fl. z. raumz.	3,5837 ± 0,0009 2,8623 ± 0,0006	Hauptlinien
76,4 Ni—23,6 Co	50°	73°	86°	fl. z.	3,5209 ± 0,0008	
54,6 Ni—45,4 Co	48°	69°	87°	fl. z.	3,5243 ± 0,0007	
28,4 Ni—71,6 Co	—	—	87°	fl. z.	3,5295 ± 0,0011	
75,8 Fe—24,2 Co	—	—	—	raumz.	2,8556 ± 0,0007	unwirksam
50,0 Fe—50,0 Co	—	—	—	raumz.	2,8506 ± 0,0008	Wirkung schwankend
25,1 Fe—74,9 Co	63°	80°	98°	raumz. fl. z.	2,8400 ± 0,0010 3,5441 ± 0,0007	Hauptlinien

ration der untersuchten Legierungen in Zusammenhang stehen; wie wir aus den Versuchen von SCHWAB[1] gesehen haben, scheint ja diese Konfiguration von besonderer Wichtigkeit für die katalytische Wirksamkeit zu sein.

Legierungen Nickel-Kobalt wurden auch von JULIARD und HERBO[2] als

[1] G.-M. SCHWAB: Trans. Faraday Soc. **42** (1946), 689; Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 81 (1949).

[2] A. JULIARD: Bull. Soc. chim. Belgique **46** (1937), 549. — A. JULIARD, C. HERBO: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 717.

Katalysatoren der Dehydrierung von Cyclohexan und der Hydrierung von Benzol studiert. Im zweiten Falle haben reines Nickel oder Kobalt eine hohe katalytische Wirkung, die aber schon durch kleine Mengen von Fe, Cu und Cd energetisch erniedrigt wird. Die binären Legierungen Ni-Co haben dagegen die gleiche Wirksamkeit wie die reinen Metalle. Leider fehlt hier eine Strukturuntersuchung der Katalysatoren.

Die abschwächende Wirkung von Eisen und Kupfer auf Nickel (auch in Gegenwart von Kobalt) bei der Hydrierung von Benzol wird von AGLIARDI[1] bestätigt, indem er findet, daß diese Metalle hemmend wirken, auch wenn sie in so kleinen Konzentrationen vorliegen, daß sie keine im Röntgenbild erkennbare Änderung der Gitterkonstante des reinen Nickels bewirken.

Es ist jedoch festzuhalten, daß dies nicht allgemein, sondern immer nur für gewisse Reaktionen gültig ist. So beobachtet YOSHIKAWA[2] bei der Hydrierung von Glukose und Dextrin, daß Mischungen Ni-Fe und Ni-Fe-Co besser arbeiten als reines Nickel. Auch haben wir schon erwähnt, daß LONG, FRAZER und OTT bei der Äthylenhydrierung andere Ergebnisse erhielten als bei der Benzolhydrierung.

Weiterhin kann die Anwesenheit von Eisen (oder Kupfer) manchmal die Wirkung des Nickels so verändern, daß eine besondere katalytische *Selektivität* entsteht, wie dies die Versuche von NATTA, RIGAMONTI und BEATI[3] über die Hydrierung von Furfurol zeigten, die schon in dem Kapitel über die Selektivität der Mischkontakte, S. 457, besprochen wurden. Ähnliches zeigen FISCHER, PETERS und Mitarbeiter[4] für die Hydrierung von Acetylen, wobei sie mit Fe-Ni auch flüssige Kondensationsprodukte erhielten im Gegensatz zum reinen Nickel, das ausschließlich Äthan liefert.

e) Legierungen von Edelmetallen der achten Gruppe mit Eisen, Kobalt oder Nickel.

Es ist bis jetzt wenig über die Legierungen von Platinmetallen mit Eisenmetallen bekannt; ihre Röntgenuntersuchung ist noch nicht vollständig durchgeführt, und auch die thermische Analyse liegt nur für einige Systeme vor. Es ist jedoch vorauszusehen (und bestätigt sich an den schon untersuchten Legierungen), daß feste Lösungen mit breiter Mischungslücke auftreten müssen, wenn man die großen Unterschiede in den Gitterkonstanten von Nickel, Kobalt und Eisen gegenüber den Platinmetallen bedenkt sowie ferner die Tatsache, daß in manchen dieser Paare die Elemente in verschiedenen Gittertypen kristallisieren. In manchen Fällen, wie Ni-Pt, werden auch intermetallische Verbindungen gebildet.

Eine ziemlich vollständige Untersuchung, wenigstens was die möglichen Zweierkombinationen aus Platingruppe und Eisengruppe betrifft, die jedoch hinsichtlich der verschiedenen Zusammensetzungen der einzelnen Legierungen ungenügend ist, wurde von REMY und GÖNNINGEN[5] für die Knallgasreaktion zusammengestellt. Versuche über die Hydrierung doppelter Bindungen hat

---

[1] A. AGLIARDI: Atti Reale Accad. Sci. Torino **77** (1941), 82.

[2] K. YOSHIKAWA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **24** (1934), 513; **25** (1934), 235; Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **13** (1934), 55.

[3] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Atti 28 Riunione S. I. P. S. **3** (1939), 385; Chim. e Ind. **23** (1941), 117.

[4] F. FISCHER, K. PETERS, H. KOCH: Brennstoff-Chem. **10** (1929), 383. — K. PETERS, L. NEUMANN: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11** (1934), 423.

[5] H. REMY, H. GÖNNINGEN: Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 279; **149** (1925), 283.

Juraschewski[1] mit Legierungen von Palladium und Nickel durchgeführt. Es fehlen jedoch systematische katalytische Arbeiten über diese Legierungen.

Ein gewisses Interesse beanspruchen wegen ihrer Eigenschaften gewisse Legierungen, die durch Abscheidung eines Edelmetalles auf einem weniger edlen Metall entstehen. Wenn man ein Blech von Kupfer, Nickel oder einem anderen wenig edlen Metall in eine verdünnte Lösung eines Salzes von Platin oder einem anderen Edelmetall eintaucht, so scheidet sich durch Atomaustausch eine Schicht des zweiten Elementes auf dem Blech ab. Es hat sich mit Elektronenstrahlen zeigen lassen (Natta[2], s. S. 437), daß diese Schicht nicht aus dem reinen Edelmetall besteht, sondern aus einer nicht immer homogenen *Legierung* des Edelmetalls mit dem Fällungsmetall. Schon Paul[3] hatte die so erhaltenen Niederschläge von Palladium auf Kobalt und Nickel studiert.

Interessanter ist jedoch die von Delépine und Horeau[4] unternommene Untersuchung der Verstärkung von Raney-Nickel mit Platin oder anderen Metallen der achten Gruppe. Die Verfasser stellen die Katalysatoren her, indem sie frisch dargestelltes Raney-Nickel mit der Lösung eines löslichen Salzes des Edelmetalls behandeln, so daß es sich mit einer dünnen Legierungsschicht bedeckt. Die Behandlung des so gewonnenen Katalysators mit Salzsäure hinterläßt nämlich einen schwarzen unlöslichen Rest, der außer dem Edelmetall noch ein gut Teil Nickel enthält, wie dies auch Natta für Platin auf Silber und auf Kupfer gefunden hatte. Der Katalysator besteht also eigentlich aus einer Legierung Nickel-Edelmetall auf einem Nickelskelett als Träger. Es handelt sich somit nicht um einen homogenen Katalysator, und die Legierung Nickel-Edelmetall ist sogar wahrscheinlich sehr wenig homogen. Jedoch sind solche Katalysatoren sehr wirksam, und die Ergebnisse der Verfasser sind äußerst interessant, besonders wenn man bedenkt, daß die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur und Normaldruck ausgeführt wurden (Tabelle 24).

Tabelle 24. *Hydriergeschwindigkeit von Methyläthylketon mit Edelmetallen auf Raney-Nickel.* (Nach Delépine und Horeau.)

Ansatz: 10 g Keton, 4,5 g Raney-Nickel und 0,1 g Edelmetall.

Katalysator	cm^3 H_2 je min
Ni Raney	95
Ni + Ru	130
Ni + Rh	145
Ni + Pd	110
Ni + Os	210
Ni + Ir	200
Ni + Pt	185
Ni + Cu	75
Ni + Ag	110

Wenn man die auf dem Raney-Nickel niedergeschlagenen Prozentsätze an Edelmetall noch weiter variiert, so findet man, daß die Hydriergeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grenzwert ansteigt und dann stehenbleibt. Die Deutung

[1] N. K. Juraschewski: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **5** (1935), 1098.

[2] G. Natta: Naturwiss. **23** (1935), 527; Gazz. chim. ital. **67** (1937), 12, 32. — G. Natta, A. Giuriani: Gazz. chim. ital. **67** (1937), 23.

[3] L. Paul: Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911), 1013.

[4] M. Delépine, A. Horeau: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201** (1935), 1301; **202** (1936), 995; Bull. Soc. chim. France (5) **4** (1937), 31.

hiervon ist recht unklar, und die Verfasser selbst wagen nicht, sie genau auszusprechen. Wahrscheinlich handelt es sich um die Bildung von immer edelmetallreicheren Schichten, so daß man schließlich an die Hydriergeschwindigkeit des Edelmetalls selbst herankommt (Tabelle 25).

Tabelle 25. *Hydriergeschwindigkeit* mit *Raney-Nickel in Gegenwart verschiedener Mengen von Platin oder Iridium.* (Nach DELÉPINE und HOREAU.)

Acetessigester		Methyläthylketon	
5 g RANEY-Ni + Platin g	cm³ H_2/min	4,5 g RANEY-Ni + Iridium g	cm³ H_2/min
0	95	0	95
0,002	105		
0,005	145	0,011	145
0,010	165	0,022	150
0,015	175	0,05	180
0,030	175÷180	0,10	200
0,12	195		
0,25	195	0,25	195÷200

Da diese Versuche mit dem gleichen *Gewichtsanteil* an Edelmetallen und daher verschiedener *Atomzahl* ausgeführt wurden, erlauben sie keine Vergleiche zwischen der Wirksamkeit der mit verschiedenen Edelmetallen dargestellten Katalysatoren und keine Gegenüberstellung mit dem Unterschied der Atomabstände und mit der Fähigkeit zur Mischkristallbildung. Immerhin sind sie sehr interessant, weil sie die Möglichkeit zeigen, die Wirksamkeit eines an sich schon sehr guten Katalysators wie RANEY-Nickel durch Zusatz eines anderen Elementes zu erhöhen.

Übrigens wurden diese Versuche bestätigt von FORESTI und CHIUMMO[1], von LIEBER, SMITH und Mitarbeitern[2], von HEILMANN, DUBOIS und BEREGI[3] sowie von BOSE und ROY[4]. Sie alle haben verschiedene Stoffe (Nitrobenzol, Dinitroguanidin, Rizinusöl, Leinöl usw.) hydriert und dazu die Platinierung oder Palladierung des Nickels nach verschiedenen Arten und mit verschiedenen Salzen vorgenommen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Wirkungssteigerung sowohl von der Herstellungsmethode wie von dem Hydrierungssubstrat abhängt. Manchmal wurde eine zehnmal größere Hydrierungsgeschwindigkeit erreicht als mit reinem Nickel.

f) Legierungen zwischen Metallen der ersten Gruppe (zweiten Untergruppe).

Kupfer, Silber und Gold kristallisieren alle kubisch-flächenzentriert mit wenig verschiedenen Elementarkörpern: Kupfer: $a = 3{,}608$, Silber: $a = 4{,}0776$,

[1] B. FORESTI, C. CHIUMMO: Gazz. chim. ital. **67** (1937), 408.

[2] E. LIEBER, G. B. L. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 1417. — J. R. REASENBERG, E. LIEBER, G. B. L. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 384. — S. S. SCHOLNIK, R. REASENBERG, E. LIEBER, G. B. L. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 1192. — D. R. LEVERING, E. LIEBER: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 1515. — D. R. LEVERING, F. R. MORRITZ, E. LIEBER: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 1190.

[3] R. HEILMANN, J. E. DUBOIS, L. BEREGI: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223** (1946), 737.

[4] R. BOSE, D. K. ROY: Sci. and Cult. **16** (1950), 164.

Gold: $a = 4{,}0702$. Während jedoch Kupfer-Gold und Silber-Gold in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden, zeigt das System Kupfer-Silber eine breite Mischungslücke.

Wir haben schon die interessanten Ergebnisse von Rienäcker und Mitarbeitern betrachtet, die solche Legierungen als Katalysatoren für die Spaltung der Ameisensäure und die Hydrierung des Äthylens benutzt haben. Wenn auch seine Ergebnisse nicht ausreichen, um allgemeine Regeln für die katalytische Wirksamkeit der Legierungen aufzustellen, so sind sie doch für die drei untersuchten Systeme ziemlich erschöpfend. Es existieren auch keine anderen Arbeiten hierüber.

Nur für die Legierungen Kupfer-Silber gibt es andere Forschungen, die, wenn auch recht andersartig ausgeführt, die Ergebnisse Rienäckers bestätigen[1]. Verschiedene Forscher haben nämlich die Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden in Luft auf Kupfer-Silber-Katalysatoren untersucht. Sie fanden, daß die besten Resultate erhalten werden, wenn man als Kontakt ein Kupfernetz benutzt, das eine gewisse Zeit lang in eine Silbersalzlösung eingetaucht wurde. Dabei bildet sich, wie wir bereits im Falle der Nickelverstärkung mit Edelmetallen (S. 510) sahen, eine Oberflächenschicht aus einer Legierung von Silber und Kupfer, wahrscheinlich reich an Silber. Eigentlich ist der so gewonnene Katalysator aus dieser Legierung auf einem aktiven Träger, dem Kupfernetz, zusammengesetzt.

Das gleiche läßt sich zu den alten Versuchen von Le Blanc und Plaschke[2] und den neueren von Baccaredda[3] sagen, die mit elektrolytisch versilberten Kupfernetzen gearbeitet haben. Wegen der Diffusion muß sich nämlich bei der Katalysentemperatur die ursprüngliche Silberschicht ziemlich bald in eine Legierung Kupfer-Silber verwandeln. Gegenüber reinen Kupferkontakten haben diese Katalysatoren aus Silber auf Kupfer den Vorteil einer größeren dehydrierenden Wirkung. Dies zeigt sich an der Anwesenheit größerer Wasserstoffmengen im Restgas der Formaldehyddarstellung.

Für die Dehydrierung der Alkohole sind auch präformierte Legierungen von Silber und Kupfer benutzt worden. Nach einigen Autoren[4] erhält man damit auch gute Ergebnisse. Nach anderen aber[5] sind die Ausbeuten niedriger als mit reinem Kupfer.

Die gegenüber reinem Kupfer oder Silber erhöhte Wirksamkeit solcher Kontakte beruht wahrscheinlich nicht auf einer größeren aktiven Oberfläche des Kontakts, was ja z. B. im Falle der Formaldehydbildung sogar schädlich wäre, weil es die Zersetzung des Produkts begünstigen würde; vielmehr ist es wahrscheinlicher (wenn es auch kein Experiment zur Bestätigung gibt), daß die Wirkungserhöhung (bessere Ausbeute, niedrigere Temperatur) von der geringeren Aktivierungsenergie der gebildeten Legierung kommt. Jedoch haben anscheinend die präformierten Silber-Kupfer-Legierungen keinen praktischen Erfolg gehabt, weil der wiederholte Oxydations- und Reduktions-Vorgang des Kupfers die netzförmigen Kontakte brüchig machen.

---

[1] S. P. Alexandrowa: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 105. — S. B. Gurewitsch, F. F. Tschinwiskaja: J. chem. Ind. URSS **12** Nr. 1 (1935), 57. — G. Natta, M. Strada: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 551.

[2] M. Le Blanc, E. Plaschke: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17** (1911), 45.

[3] M. Baccaredda: Chim. e Ind. **31** (1949), 77.

[4] R. S. Smington, H. Adkins: J. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 1449. — S. Fokin: J. russ. physik.-chem. Ges. **45** (1913), 286. — N. D. Costeanu, Al. St. Cocosinschi: Bul. Fac. Ştiinţe Cernăuti **10** (1936), 392. — R. R. Davies, H. H. Hodgons: J. chem. Soc. (London) **1943**, 282.

[5] J. C. Ghosh, J. B. Baksi: J. Indian chem. Soc. **3** (1926), 415.

g) Legierungen zwischen Metallen der ersten Gruppe und der achten Gruppe.

Die Möglichkeit der Mischkristallbildung zwischen Metallen der achten Gruppe mit Kupfer, Silber und Gold läßt sich wegen der identischen Gitterstruktur und der Nachbarschaft der Gitterkonstanten dieser Elemente leicht voraussehen. Eine synoptische Zusammenstellung der bisher bekannten Daten gibt Tabelle 26.

Während die Legierungen mit Platin und Palladium vom Standpunkt der Strukturanalyse den Gegenstand zahlreicher Arbeiten gebildet haben, sind sie vom Standpunkt der Katalyse aus noch fast gar nicht geprüft worden. Eine Ausnahme bilden die Arbeiten von RIENÄCKER (S. 490) über die Legierungen Cu-Pd, Cu-Pt und Cu-Ni sowie die von HURST und RIDEAL[1] über die Spezifität der Legierungen Cu-Pd für die Verbrennung des Kohlenoxyds, die wir schon in Kap. I 5, S. 457, besprochen haben. Die wenigen anderen mit solchen Legierungen ausgeführten Versuche sind von geringerem Interesse.

Mit Katalysatoren, die Silber oder Gold enthalten, sind nur wenige Versuche ausgeführt worden. Aus Messungen von NATTA, RIGAMONTI und BEATI[2] über die Hydrierung von Furfurol unter Druck in Gegenwart von Mischkatalysatoren geht hervor, daß der Zusatz von Silber zu Nickel, Eisen oder Kobalt keine besonderen Eigentümlichkeiten aufweist, da das Silber ziemlich ebenso wirkt wie Kupfer, aber ohne eine hervorragende katalytische Aktivität.

KONAKA[3] will dagegen bei der Polymerisation des Acetylens mit Kobalt-Silber-Katalysatoren bessere Resultate erzielt haben als mit Kobalt-Kupfer-Katalysatoren. Es handelt sich jedoch durchweg um Studien komplizierter Reaktionen, in denen außer der Wirksamkeit auch die Spezifität des Katalysators zum Zuge kommt. Nach NATTA und STRADA[4] sowie BACCAREDDA[5] haben Katalysatoren auf Silberbasis mit kleinen Mengen ($^1/_{10\,000}$) von oberflächlich ausgebreitetem Platin gute Ergebnisse bei der Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd geliefert.

Demgegenüber sind kupferhaltige Katalysatoren, besonders aus Nickel und Kupfer, in vielen Fällen erprobt worden, und zwar aus zwei Hauptgründen: Der eine ist der, daß Kupfer im Vergleich zu anderen Elementen beträchtlich billiger und deshalb praktisch verwendbarer ist. Der andere besteht darin, daß Kupfer die Reduktion anderer Oxyde, mit denen es innig vermischt ist, nach tieferen Temperaturen verschiebt.

Kupfer kann nämlich keine Verstärkerwirkung im Sinne einer Stabilisierung des Gitters haben, in dem es fest gelöst ist, weil sein Schmelzpunkt ziemlich tief liegt (1083° C). Andererseits ist auch sein Oxyd wegen seiner niedrigen (monoklinen) Symmetrie nicht imstande, mit den Oxyden von Nickel, Eisen oder Kobalt feste Lösungen zu geben. Wenn man aber von einer sehr innigen Mischung dieser Oxyde mit Kupferoxyd ausgeht, wie man sie durch Mitfällung der Hydroxyde oder noch besser der Carbonate aus einer Salzlösung erhält, so zeigt sich, daß die Reduktion mit Wasserstoff zu Metall bei tieferer Temperatur durchführbar ist als bei den reinen Oxyden. Nickeloxyd z. B. läßt sich mit brauchbarer Geschwindigkeit erst bei Temperaturen von 350÷400° reduzieren,

[1] W. W. HURST, E. K. RIDEAL: J. chem. Soc. (London) **125** (1924), 685, 694.
[2] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Atti 28 Riunione S. I. P. S. **3** (1939), 385; Chim. e Ind. **23** (1941), 117.
[3] I. KONAKA: J. Soc. chem. Ind. Japan **40** (1937), 236 B.
[4] G. NATTA, M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 551.
[5] M. BACCAREDDA: Chim. e Ind. **31** (1949), 77.

die Mischung CuO-NiO dagegen schon bei 200° und sogar 180° (ARMSTRONG und HILDITCH[1]). Die tiefste Reduktionstemperatur erreicht man mit 132÷134° bei einer Mischung 3 CuO : NiO (TANAKA und KOBAYASHI[2]).

Daraus folgt, daß das durch Reduktion erhaltene Metall bzw. die Legierung nicht unter dem Einfluß einer erhöhten Temperatur und damit Sinterung gestanden ist, sondern „frischer" und deshalb jedenfalls reicher an aktiven Zentren, jedoch weniger stabil ist. Diese wahrscheinliche Instabilität der Aktivzentren des so erhaltenen Katalysators kann auch die oft widersprechenden Ergebnisse einiger Verfasser verständlich machen. Man muß auch, um die Empfindlichkeit der Reduktion dieser Katalysatoren zu erklären, daran erinnern, daß die Reduktion von NiO, CoO und den Eisenoxyden endotherm oder schwach exotherm ist, die des CuO aber ziemlich stark exotherm, was wieder zu lokalen Temperaturerhöhungen und damit lokaler Sinterung und Verminderung der Zahl und der Wirkung der aktiven Zentren führen muß. Auf diese Erscheinungen hat auch die Art der Herstellung und der Reduktion des Gemisches CuO-NiO großen Einfluß.

Tabelle 26. *Mischbarkeitsgrenzen zwischen Kupfer-Silber-Gold und den Metallen der achten Gruppe.*

	Cu	Ag	Au
Fe	Mischungslücke 11,6 ÷ 80,1% Cu		Mischungslücke etwa 0÷88% Au
Co	Mischungslücke 8 ÷ 95% Cu		
Ni	Vollständige Mischbarkeit		Hohe Temperatur: vollständige Mischbarkeit, tiefe Temperatur: Mischungslücke 2,4÷92,2% Au
Pd	Hohe Temperatur: vollständige Mischbarkeit, tiefe Temperatur: Mischungslücke 50÷62% Cu; intermetallische Phasen Cu_3Pd und CuPd	Vollständige Mischbarkeit	Vollständige Mischbarkeit
Pt	Hohe Temperatur: vollständige Mischbarkeit, tiefe Temperatur: intermetallische Phasen Cu_3Pt, CuPt, $CuPt_3$	Temperaturabhängige Mischungslücke und intermetallische Phasen AgPt und $AgPt_3$	Hohe Temperatur: vollständige Mischbarkeit, tiefe Temperatur: temperaturabhängige Mischungslücke
Rh	Mischungslücke 20÷90 Atomprozent Rh; intermetallische Phasen RhCu, Rh_3Cu		Mischungslücke 4,1÷98,9 Atomprozent Rh

[1] E.F. ARMSTRONG, T.P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **102** (1922), 27.
[2] Y. TANAKA, R. KOBAYASHI: J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1935), 32B; **37** (1936), 669 B.

Tabelle 27. *Wärmetönungen der Reduktion der Oxyde von Fe, Co, Ni und Cu (H_2O_g).*

$NiO + H_2 = Ni + H_2O$ — 0,4 kcal.
$CoO + H_2 = Co + H_2O$ + 0,3 kcal.
$FeO + H_2 = Fe + H_2O$ — 7,5 kcal.
$Fe_2O_3 + 3\,H_2 = 2\,Fe + 3\,H_2O$ — 25,2 kcal.
$Fe_3O_4 + 4\,H_2 = 3\,Fe + 4\,H_2O$ — 35,8 kcal.
$CuO + H_2 = Cu + H_2O$ + 19,3 kcal.
$Co_3O_4 + 4\,H_2 = 3\,Co + 4\,H_2O$ + 38,7 kcal.

Schon ARMSTRONG und HILDITCH[1] hatten dies bemerkt und vermutet, daß das Kupferoxyd bei seiner Reduktion lokal die für die Reduktion des Nickeloxyds erforderliche Wärme liefert.

Zum Ausgleich einer etwaigen Sinterung tritt jedoch die Legierungsbildung ein, die durch die Gitterdeformationen zu neuen aktiven Zentren führt. In dieser Hinsicht ist es von Interesse, die Röntgenuntersuchungen von WAGNER, SCHWAB und STAEGER[2] anzuführen, die sie an durch Reduktion inniger Oxydmischungen erhaltenen Nickel-Kupfer-Katalysatoren durchführten. Sie beobachteten dabei, daß die Diagramme anstatt einigermaßen scharfer Linien sehr breite Banden aufwiesen, deren Intensität sich von der zu erwartenden Lage der Linien reinen Nickels bis zu der reinen Kupfers erstreckte. Hiernach wird der Katalysator nicht von *einer* Legierung mit bestimmter Zusammensetzung und eindeutigem Gitter gebildet, sondern von einer sehr innigen Mischung sehr kleiner Kristalle mit einer kontinuierlich von reinem Nickel bis zu reinem Kupfer veränderlichen Zusammensetzung. Es ist klar, daß in einem solchen Falle die Gitterdeformationen besonders groß und deshalb eine viel höhere katalytische Wirkung der Masse zu erwarten sein müssen. Diese Ergebnisse wurden von MORRIS und SELWOOD[3] durch magnetische Messungen bestätigt. Nach ihnen enthalten die durch Reduktion von CuO mit 2% NiO erhaltenen aktiven Katalysatoren kein reines Nickel, sondern Mischkristalle mit einer zwischen 66 und 92,5% Ni veränderlichen Zusammensetzung. Beim Tempern tritt eine Homogenisierung der Legierung unter Eindiffusion von Kupfer in die nickelreichen Legierungen und damit eine Abnahme der katalytischen Wirkung ein.

Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß die Reduktion der *letzten Anteile* von Nickeloxyd langsam ist und daß deshalb die entstandenen Katalysatoren noch kleine und variable Mengen von NiO enthalten können, das dann als Verstärker wirkt, wie wir später noch (S. 544) bei den Mischungen Oxyd-Metall sehen werden. Dies kann die Unsicherheit der Interpretation der katalytischen Wirksamkeitsbestimmung bei Legierungen aus Mischungen CuO-NiO erklären.

Aus diesen verschiedenen Gründen und vor allem wegen der Möglichkeit, durch Reduktion bei tiefer Temperatur sehr wirksame Katalysatoren zu erhalten, hat man den Zusatz von Kupfer insbesondere bei Katalysatoren auf der Grundlage Eisen, Kobalt und Nickel für die *Benzinsynthese* nach FISCHER und TROPSCH studiert. Die Ergebnisse sind durchaus nicht immer glänzend. Es ist jedoch zu bemerken, daß diese Katalysatoren nie oder fast nie einfach binär sind, sondern im allgemeinen andere Elemente und oft unreduzierbare Oxyde enthalten oder auf Kieselgur aufgetragen sind, was alles die Deutung der Beobachtungsergebnisse weiterhin erschwert. Wir werden deshalb von diesen und allen anderen FISCHER-TROPSCH-Katalysatoren später bei den Kontakten auf Kieselgur (S. 676)

[1] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **102** (1922), 27.
[2] G. WAGNER, G.-M. SCHWAB, R. STAEGER: Z. physik. Chem., Abt. B **27** (1935), 439.
[3] H. MORRIS: Trans. Illinois State Acad. Sci. **34** Nr. 2 (1941), 122. — H. MORRIS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 2245.

sprechen. Über die Anwendung von Kupfer im besonderen sei nur gesagt, daß hauptsächlich Katalysatoren Co-Cu und Fe-Cu untersucht wurden, die ersteren mit einem Maximum bei 25% Cu, die zweiten sogar mit Gehalten bis zu 50%. Wegen der Verschiedenheit der Verfasser, die mit solchen Kontakten gearbeitet haben, und der daher rührenden Verschiedenheit der Versuchsbedingungen sowie wegen des Zusatzes von fast immer anderen Komponenten ist es nicht möglich, vergleichbare Werte anzugeben.

Katalysatoren aus Eisen und Kupfer sind auch für die *Hydrierung* von Furfurol[1] verwandt worden, Katalysatoren aus Kupfer und Kobalt für die *Polymerisation* von Äthylen[2] und die Hydrierung von Ketonen[3]. Jedoch handelt es sich dabei um verstreute Einzelversuche.

Wichtig ist dagegen die von WITHE und SCHULTZE[4] beobachtete Unterdrückung der Methanbildung, die Kupfer ausübt, wenn es bei der Wassergaskonvertierung dem Kobalt zugesetzt wird. Wir haben sie bereits bei der spezifischen Wirkung von Mischkatalysatoren (Kap. I 5, S. 457) angeführt.

Vor allem aber wurde die Mischung Nickel-Kupfer bei ganz einfachen Hydrierungen (Addition von Wasserstoff an Doppelbindungen, Reduktion von Aldehyden zu Alkoholen usw.) untersucht, und die Ergebnisse sind wirklich bedeutsam, wenn auch noch nicht endgültig und nicht immer ganz erschöpfend. Im allgemeinen geht man bei der Herstellung von einer gemeinsamen Fällung der Hydroxyde oder Carbonate beider Metalle aus, die dann bei einer nicht allzu hohen Temperatur oberhalb 200° reduziert werden.

Nach BUTKOWSKY und KOLIN[5] soll die Verwendung der Hydroxyde statt der Carbonate nicht immer von Wichtigkeit sein. Einige Autoren[6] ziehen vor allem bei der Fetthydrierung die Darstellung aus Formiaten vor, die durch einfaches Erwärmen auf die Reaktionstemperatur sich zu feinverteiltem Metall zersetzen.

Wir haben schon auf die Röntgenuntersuchung dieser Katalysatoren durch SCHWAB und Mitarbeiter[7] hingewiesen. Derselbe Verfasser[8] hat auch die katalytische Wirkung verschiedener aus mitgefällten Hydroxyden hergestellter Kupfer-Nickel-Mischkatalysatoren bei der Hydrierung von Zimtsäureäthylester in alkoholischer Lösung untersucht. Seine Ergebnisse zeigen, daß die Wirksamkeit kupferarmer Mischungen deutlich der des reinen Nickels überlegen ist mit einem Maximum bei etwa 20 Atomprozent Kupfer, während reines Kupfer absolut unwirksam ist.

Entsprechende Ergebnisse finden RIENÄCKER und BURMANN[9] bei der Hydrierung von Zimtsäure mit Nickel-Kupfer-Katalysatoren. Sie fällen Lösungen der Nitrate mit Soda, trocknen und reduzieren die erhaltenen Carbonatmischungen im Wasserstoffstrom. Die Katalysatoren sind wirksam bis zu einem minimalen Nickelgehalt von 30÷40 Atomprozent. Das Maximum, das um 60 Atomprozent Nickel liegt, scheint reell zu sein. Die Anwesenheit des Kupfers setzt also

---

[1] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Atti 28 Riunione S. I. P. S. **3** (1939), 385; Chim. e Ind. **23** (1941), 117.
[2] I. KONATA: J. Soc. chem. Ind. Japan **39** (1936), 447 B.
[3] K. KINO, S. KATO: J. Soc. chem. Ind. Japan **42** (1939), 362 B.
[4] E. C. WITHE, J. F. SCHULTZE: Ind. Engng. Chem. **26** (1934), 95.
[5] K. BUTKOWSKY, A. KOLIN: Öl- u. Fett-Ind. URSS **12** (1936), 363.
[6] H. P. KAUFMANN, H. PARDUN: Fette u. Seifen **45** (1938), 223. — W. NORMANN: Fette u. Seifen **45** (1938), 664.
[7] G. WAGNER, G.-M. SCHWAB, R. STAEGER: Z. physik. Chem., Abt. B **27** (1935), 439.
[8] G.-M. SCHWAB, W. BRENNECKE: Z. physik. Chem., Abt. B **24** (1934), 393.
[9] G. RIENÄCKER, R. BURMANN: J. prakt. Chem., N. F. **158** (1941), 95.

die hydrierende Wirkung des Nickels nicht herab, sondern verbessert sie sogar in der Gegend um 40 Atomprozent. Die kupferreichen Legierungen (70 Atomprozent) leiden stark unter der Verdünnung durch das unwirksame Kupfer. Zum Unterschied von den SCHWABschen Mischungen erweisen sich die RIENÄCKERschen als vollkommen homogen im Röntgenbild, wahrscheinlich wegen der verschiedenen Herstellungs- und besonders Reduktionsbedingungen.

Die Messung der *Aktivierungsenergie* durch RIENÄCKER zeigt, daß die nickelreichen Katalysatoren verhältnismäßig wenige, aber recht wirksame aktive Zentren besitzen, daß aber der Kupferzusatz die Zahl der Zentren vermehrt und ihre Wirkung abschwächt. Das Wirksamkeitsmaximum hängt dann von einem günstigen Zusammentreffen der beiden Einflüsse ab. Dasselbe war auch von SCHWAB vermutet worden und bestätigt die Schlüsse von YOSHIKAWA[1] aus Vergiftungsversuchen mit Thiophen, wonach Kupferzusatz zum Nickel die Zahl der hochaktiven Zentren herabsetzt, aber die der mäßig wirksamen vermehrt.

Hinsichtlich des Optimums in der Zusammensetzung der Kupfer-Nickel-Katalysatoren stimmen auch andere Forscher mit den Ergebnissen von SCHWAB und RIENÄCKER überein. Sie finden Werte zwischen 25 und 30% Kupfer an ganz verschiedenen Reaktionen, wie der Fetthydrierung[2] oder der Nitrobenzolhydrierung[3]. Einige allerdings behaupten, daß die besten Resultate mit hälftigen Mischungen beider Metalle[4] erzielt werden. Unter anderem wird dies von vielen behauptet, die Fette mit Kupfer-Nickel-Legierungen auf Kieselgur hydriert haben. (S. Kap. „Kieselgurkontakte", S. 676.)

Ein Sonderfall ist das durch Behandeln mit Kupfersulfat *verkupferte* RANEY-*Nickel*, das bei der Reduktion von Nitrobenzol[5] gute Ergebnisse und sogar bessere als Nickel allein geliefert hat. Einige Verfasser ziehen kupferreiche Legierungen den nickelreichen vor. So haben KAGAN, LIUBARSKI und FEDOROW[6] beobachtet, daß bei der Hydrierung von Krotonaldehyd zu Butylalkohol ein Katalysator aus Kupfer mit 3% Nickel besser ist als reines Kupfer. Weiterhin wurde die Fähigkeit kleiner Nickelmengen, die Wirksamkeit des Kupfers zu erhöhen, auch in den schon angeführten (S. 440) Versuchen von IPATIEFF und CORSON[7] aufgezeigt. Die schädigende Einwirkung des Kupfers auf Nickel, die von manchen gefunden wurde[8], könnte von einer Sinterung herrühren, die durch die Temperaturerhöhung durch die Reduktionswärme des CuO begünstigt wird oder auch in

---

[1] K. YOSHIKAWA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **26/27**, 566/171; Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **14** (1935), 22.

[2] G. M. KLEIN, N. A. KAMINSKI, M. D. LITWINOW, N. A. FEDOROWITSCH: Öl- u. Fett.-Ind. URSS **13** Nr. 3 (1937), 9. — R. KOYMA: J. Soc. chem. Ind. Japan **40** (1937), 25 B. — K. BUTKOWSKI, A. KOLIN: Öl- u. Fett-Ind. URSS **12** (1936), 249. — W. WASSILYEW: Öl- u. Fett-Ind. URSS **11** (1935), 444. — H. Y. CHIANG, S. H. WANG: J. chem. Engng. China **1** (1936), 136.

[3] K. YOSHIKAWA, T. YAMANAKA, B. KUBOTA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **26/27**, 566/71; **27**, 575/75; Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **14** (1935), 23, 29.

[4] E. YAMAGUTI, S. NAKAYAMA, K. TERAMISHI: Waseda appl. chem. Soc. Bull. **17** (1940), 40.

[5] M. R. STEVINSON, C. S. HAMILTON: J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 1298.

[6] M. J. KAGAN, G. D. LIUBARSKI, S. F. FEDOROW: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 135.

[7] V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, I. D. KURBATOW: J. physic. Chem. **43** (1939), 589; **44** (1940), 670. — V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON: J. physic. Chem. **45** (1941), 431. — V. N. IPATIEFF: Chim et Ind. **45** (1941), 103; Bull. Soc. chim. France **7** (1940), 281.

[8] J. H. LONG, J. C. W. FRAZER, E. OTT: J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 1101. — A. JULIARD: Bull. Soc. Chim. Belgique **46** (1937), 549. — A. JULIARD, C. HERBO: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 717. — W. M. PUSANOW: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **11** (1938), 67. — F. E. SMITH: J. physic. Chem. **32** (1928), 719.

gewissen speziellen Reaktionen (Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch, Benzolhydrierung, Wassersynthese) von einer besonderen Selektivität der aktiven Zentren.

Endlich sei erwähnt, daß einige Verfasser versucht haben, Kupfer-Nickel-Legierungen kleine Mengen anderer Metalle hinzuzufügen[1]; bei einem Katalysator aus 75% Nickel und 20% Kupfer wirkt der Zusatz von 5% Mangan oder Eisen verstärkend, während 5% Kobalt ohne Einfluß sind; bei Katalysatoren aus 75% Kupfer und 20% Nickel tritt das Gegenteil ein.

In neuerer Zeit ist auch *Monelmetall* (60% Nickel, 33% Kupfer, 7% Eisen) bei der Kohlenwasserstoffhydrierung mit gutem Ergebnis erprobt worden[2].

h) Andere Legierungen.

Außer den vorstehend erwähnten sind nur wenige andere Legierungen für Katalysen-Versuche verwendet worden. Unter ihnen seien *zinkhaltige* Legierungen erwähnt, und zwar Mischungen Zink-Nickel, die man durch Behandeln ammoniakalischer Nickel(II)lösungen mit Zinkstaub erhält, für Hydrierungen[3] und Messing für die Oxydation von Methanol zu Formaldehyd[4]. Legierungen von Kupfer mit Zink, Zinn, Antimon und Cadmium von der Zusammensetzung der intermetallischen Phasen (Cu_2Zn_3, Cu_3Sn, Cu_3Sb, Cu_2Cd_3) sind auch bei der Hydrierung von Nitrobenzol[5] erprobt worden.

Andere Metalle, wie Magnesium, Aluminium usw., sind zu leicht oxydierbar, um selbst in Legierungen als Katalysatoren verwendbar zu sein. Sie bedecken sich leicht mit einer feinsten oberflächlichen Oxydschicht, die ihre katalytische Wirkung verändert. Aus diesem Grund, der auch oft unerwünschte spezifische Wirkungen (z. B. Dehydratationen) hervorruft, sind sie so gut wie nie allein oder in Legierungen benutzt worden. Erwähnt seien nur die Arbeiten von Schwab und Schwab-Agallidis[6] über die Spaltung von Alkoholen an Silber-Aluminium-Legierungen.

Die wichtigste Verwendung dieser Metalle ist die, daß man mit ihnen *Matrixlegierungen* herstellt, um daraus Katalysatoren von der Art des Raney-Nickels zu gewinnen[7]. Es sind so Legierungen mit Nickel, mit Kobalt und Kupfer[8] sowie mit Eisen[9] angewandt worden; der gebräuchlichste Katalysator ist der aus Nickel-Aluminium-Legierungen. Nach dem Angriff mit Alkali bleibt aus ihnen Nickel in hochdisperser Form übrig. Da der Angriff niemals vollständig durchzuführen ist, enthalten solche Katalysatoren praktisch immer noch eine gewisse Menge des alkalilöslichen Metalles, nach einigen[10] bis zu 4%, nach anderen[11] bis 11%, nach wieder anderen[12] aber nur etwa 1%. Jedoch verbleibt in ihnen auch eine beachtliche Menge Aluminiumoxyd[12], so daß der fertige Kontakt

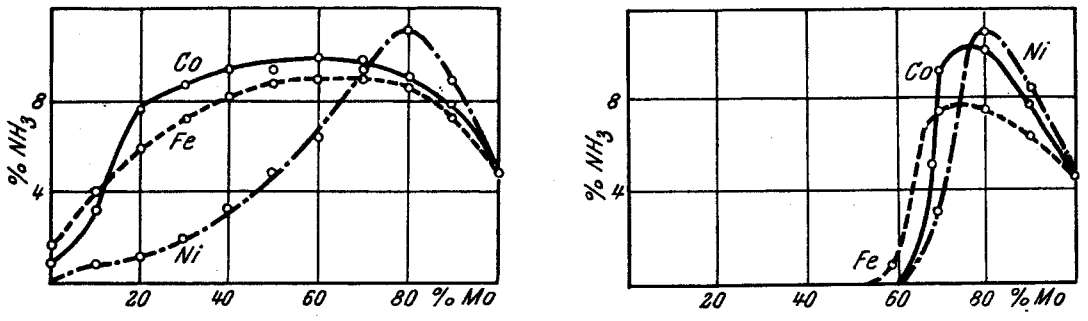
---

[1] S. Ueno, Z. Okamura: J. Soc. chem. Ind. Japan **34** (1931), 349 B.
[2] C. L. Thomas, G. Egloff, J. C. Morrel: Ind. Engng. Chem. **31** (1939), 1090.
[3] V. Harley: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **213** (1941), 304.
[4] R. S. Smington, H. Adkins: J. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 1449. — W. A. Plotnikow, S. S. Balyassni: Ukrain. Acad. Sci., Mem. Inst. Chem. 4 (1937), 269.
[5] R. J. Grim: J. physic. Chem. **46** (1942), 464. — B. Berk, O. W. Brown: J. physic. Chem. **46** (1942), 964.
[6] G.-M. Schwab, E. Schwab-Agallidis: Ber. dtsch. chem. Ges. **76** (1944), 1228.
[7] M. Raney: US-Pat. 1563587 vom 1. Dezember 1925; 1628190 vom 10. Mai 1927; 1915473 vom 27. Juni 1933; Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 1199.
[8] L. Fenconau: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936), 406.
[9] R. Paul, G. Hilly: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206** (1938), 608.
[10] S. Tsuneoka, Y. Murata: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **33** (1937), 305.
[11] H. Adkins, H. R. Billica: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 695.
[12] V. N. Ipatieff, H. Pines: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5320.

eher als heterogener Mischkatalysator denn als Legierung zu betrachten ist. Wir werden von diesen Katalysatoren deshalb ausführlich erst in dem Kapitel über die Kontakte Ni-Al_2O_3 (S. 550) sprechen. Hier sei nur erwähnt, daß ein Forscher[1] vorgeschlagen hat, nur einen kleinen Teil des Aluminiums, und zwar den oberflächlichen, durch eine kurze Waschung mit Natronlauge zu entfernen. Dies soll den Zweck haben, einen sehr grobkörnigen Katalysator zu machen, mit dem man Autoklaven mit ruhendem anstatt bewegtem Katalysator beschicken kann.

Endlich verdienen Legierungen von Eisen, Kobalt und Nickel Erwähnung, die *Molybdän* enthalten. Schon verschiedene Autoren haben Molybdän als Verstärker insbesondere des Nickels in Hydrierungskatalysatoren benutzt. Diese erhält man durch Reduktion zusammengefällter Oxyde oder aus Nickelmolybdat, und sie bestehen aus festen Lösungen Ni-Mo, wie dies die Röntgenuntersuchung von SCHWAB und Mitarbeitern[2] sowie die magnetischen Messungen von MORRIS und SELWOOD[3] gezeigt haben. Sie enthalten jedoch meist auch noch eine gewisse Menge Molybdänoxyd, das schwerer reduzierbar ist als Nickeloxyd, und sind daher meistens heterogen. Nur bei hohem Nickelgehalt und langer Reduktionsdauer kann man homogene Katalysatoren in Form von Mischkristallen Ni-Mo erhalten. Wir werden jedoch diese Katalysatoren erst in einem späteren Kapitel (S. 555) behandeln. Nur in einem Falle ist wegen der besonderen Reduktionsbedingungen (Temperatur und Druck) die Überführung von MoO_3 in Metall vollständig; es handelt sich um die von MITTASCH und KEUNECKE[4] für die Ammoniaksynthese benutzten Katalysatoren.

Bei tiefer Temperatur (unterhalb 500°) ist Molybdän in Eisen wie auch in Kobalt und Nickel wenig löslich und bildet mit ihnen die intermetallischen Phasen Fe_3Mo_2, NiMo und CoMo. Bei der Ammoniaksynthese zeigt die Wirksamkeit der Mischkatalysatoren Fe-Mo, Ni-Mo und Co-Mo zu Beginn der Katalyse



a) nach 24 Stunden b) nach 6 Wochen

Abb. 29. Ammoniakausbeute an molybdänhaltigen Mischkatalysatoren. (Nach MITTASCH und KEUNECKE.)

ein breites Maximum bei Werten zwischen 20 und 30% Mo. Nach kurzer Zeit aber wird die Wirksamkeit der Katalysatoren mit weniger als 50÷60% Mo zu null (Abb. 29). Dies liegt an der Bildung der intermetallischen Verbindung, die nur, wenn sie in hinreichender Menge vorliegt (hoher Mo-Gehalt), als Ver-

[1] A. A. BAG, T. P. JEGUPOW, D. F. WOLOKITIN: Öl- u. Fett-Ind. URSS 9 Nr. 4 (1933), 16; 10 Nr. 2 (1934), 10; 13 Nr. 2 (1937), 27; Ind. org. Chem. URSS 2 (1936), 141.

[2] G.-M. SCHWAB, H. NAKAMURA: Z. physik. Chem., Abt. B 41 (1938), 189.

[3] H. MORRIS: Trans. Illinois State Acad. Sci. 34 Nr. 2 (1941), 122. — H. MORRIS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. 65 (1943), 2245.

[4] A. MITTASCH, E. KEUNECKE: Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931), 574. — A. MITTASCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36 (1930), 567. — E. KEUNECKE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36 (1930), 690.

stärker des Eisens wirken und so die Sinterung verhindern kann, die bei niederen Mo-Gehalten eintritt. Von einem Fall homogener Mischkontakte kommt man so zu einem von Außergitterverstärkern. Es ist jedoch zu betonen, daß nach Messungen der Aktivierungsenergie eine Herabsetzung und damit eine synergetische Verstärkung vorliegt.

Bei Kontakten auf Molybdänbasis mit Kupfer, Silber, Chrom und Wolfram bemerkt man, daß bei den ersten zwei, die in Molybdän ganz unlöslich sind, Additivität gilt, während die anderen zwei, die sich in jedem Verhältnis mit Molybdän mischen, eine katalytische Abschwächung zeigen.

2. Feste Lösungen von Metalloxyden und anderen Verbindungen.

a) Oxyde zweiwertiger Metalle.

Die Reihe der zweiwertigen Oxyde ist zahlreich; der größte Teil von ihnen kristallisiert kubisch-flächenzentriert, wie aus Tabelle 28 hervorgeht, in welcher die Oxyde nach steigendem Molekularvolumen angeordnet sind. Es hängt nämlich die gegenseitige Löslichkeit der verschiedenen Oxyde von ihrem Molekular-

Tabelle 28. *Gittereigenschaften zweiwertiger Oxyde.*

Oxyd	Kristallsystem	Gitterkonstanten in Å				Kationenradius
		a	*b*	*c*	α	
BeO	hexagonal	2,70		4,39		0,34
VO	kub. flächenzentriert	4,08				0,72
NiO	kub. flächenzentriert	4,1684				0,76
CuO	monoklin	4,66	5,09	3,40	99°30′	0,77
MgO	kub. flächenzentriert	4,203				0,78
TiO	kub. flächenzentriert	4,235				0,80
CoO	kub. flächenzentriert	4,24				0,80
ZnO	hexagonal	3,248		5,203		0,82
FeO	kub. flächenzentriert	4,332				0,84
MnO	kub. flächenzentriert	4,435				0,90
CdO	kub. flächenzentriert	4,689				1,03
CaO	kub. flächenzentriert	4,797				1,08
HgO	rhombisch	3,296	3,513	5,504		1,12
SnO	tetragonal	3,77		4,77		1,22
SrO	kub. flächenzentriert	5,144				1,25
PbO gelb	rhombisch	5,459	5,859	4,723		1,32
PbO rot	tetragonal	3,968		5,011		1,32
BaO	kub. flächenzentriert	5,523				1,44

volumen und besonders für die kubisch-flächenzentrierten Oxyde, die im allgemeinen reine Ionenverbindungen sind, von den Ionenradien der Metalle ab. Deshalb sind auch diese Werte in der Tabelle aufgeführt.

Es kann zwischen den kubischen Oxyden vollständige oder unvollständige Löslichkeit auftreten, je nach dem Verhältnis der Ionenradien der Metalle. Natta und Passerini[1] konnten beobachten, daß vollständige Löslichkeit

[1] G. Natta, L. Passerini: Gazz. chim. ital. **59** (1929), 130; Atti Congr. naz. Chim. pura appl., III Congr., Roma (1929), 365. — L. Passerini: Gazz. chim. ital. **59** (1929), 144; **60** (1930), 535.

dann auftritt, wenn das Verhältnis zwischen den Ionenradien des größeren und des kleineren Kations niedriger ist als 1,13. Für Werte zwischen 1,13 und 1,25 tritt unvollständige Löslichkeit auf und für Werte oberhalb 1,25 gar keine Löslichkeit. Im Falle der unvollständigen Löslichkeit wurde ferner gefunden, daß die Löslichkeit der Verbindung mit kleinerer Elementarzelle in der mit der größeren größer ist als umgekehrt.

Dieser Regel entsprechend kann die vollständige oder unvollständige Löslichkeit aus der Abb. 30 entnommen werden, wo auch in den bis jetzt untersuchten Fällen die Grenzen der Mischungslücke in Molprozent angegeben sind[1].

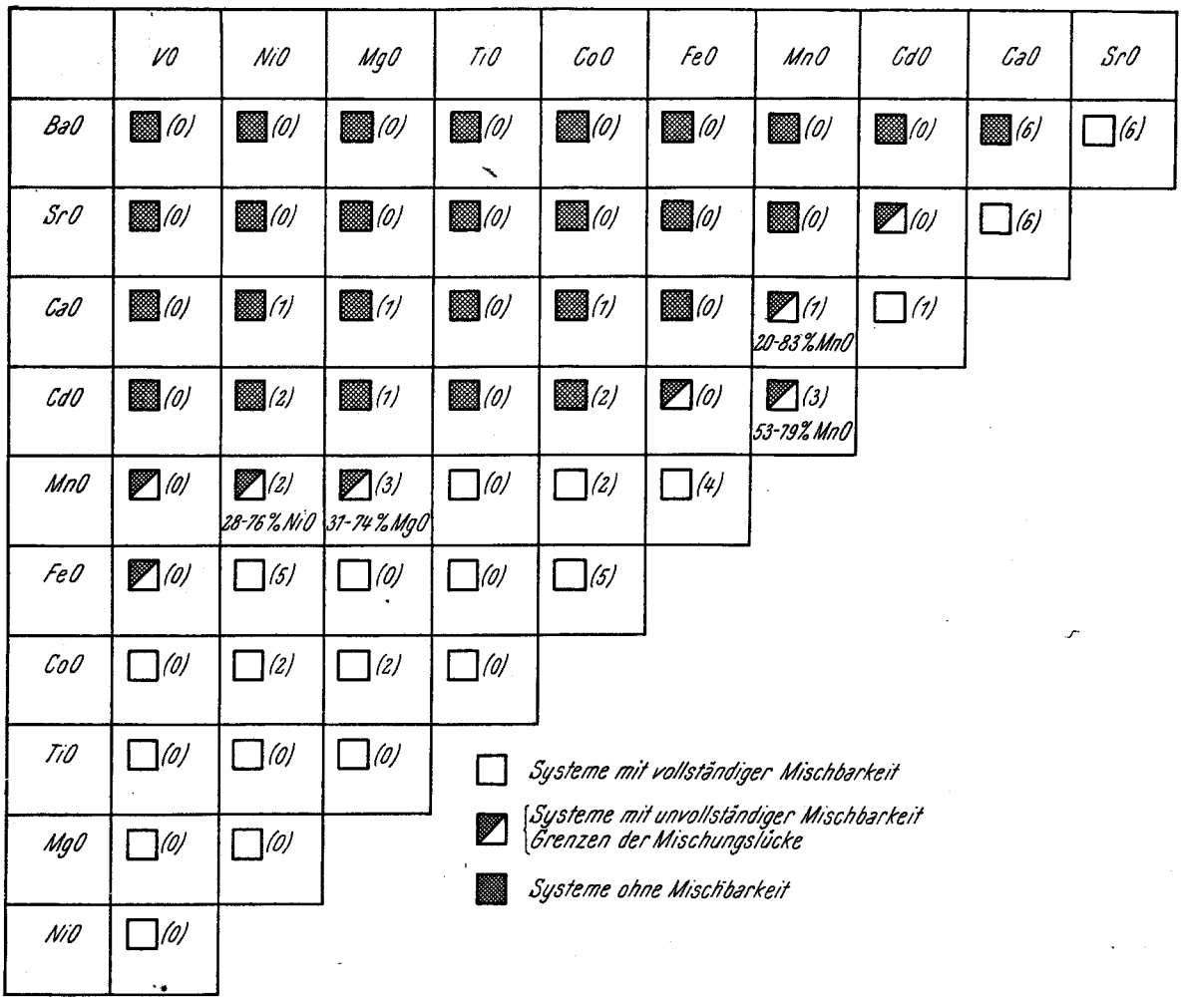


Abb. 30. Mischbarkeit kubischer Oxyde zweiwertiger Metalle im festen Zustand bei tiefer Temperatur. *1* Nach NATTA und PASSERINI, *2* nach PASSERINI sowie HOLGERSSON und KARLSSON, *3* nach PASSERINI, *4* nach MONTORO, *5* nach BÉNARD, *6* nach BURGERS sowie HUBER und WAGENER, *0* nach den Regeln von NATTA und PASSERINI abgeschätzt.

Die beiden hexagonalen Oxyde (ZnO und BeO) wie auch die beiden rhombischen (HgO und gelbes PbO) haben zu verschiedene Gitterkonstanten, um feste Lösungen zu bilden. Sehr wahrscheinlich könnten feste Lösungen zwischen SnO und rotem PbO auftreten, obgleich dies noch nicht experimentell bestätigt wurde.

[1] G. NATTA, L. PASSERINI: Gazz. chim. ital. **59** (1929), 620; Atti Congr. naz. Chim. pura appl., III Congr., Roma (1929), 365. — L. PASSERINI: Gazz. chim. ital. **59** (1929), 144; **60** (1930), 535. — V. MONTORO: Gazz. chim. ital. **70** (1940), 150. — J. BÉNARD: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936), 203; Ann. Chimie **12** (1939), 5. — S. HOLGERSSON, A. KARLSSON: Z. anorg. allg. Chem. **182** (1929), 255. — W. G. BURGERS: Z. Physik **80** (1933), 352. — H. HUBER, S. WAGENER: Z. techn. Physik **23** (1942), 1.

Umgekehrt können feste Lösungen begrenzten Bereichs zwischen kubischen Oxyden und dem hexagonalen ZnO auftreten, wie Natta und Passerini[1] sowie Rigamonti[2] gefunden haben an den Systemen: ZnO—MgO, ZnO—FeO, ZnO—NiO, ZnO—CoO, ZnO—MnO und ZnO—CdO. Dasselbe gilt für kubische Oxyde mit dem monoklinen CuO[2] in den Systemen: NiO—CuO und MgO—CuO. Die Löslichkeitsgrenzen dieser Systeme sind in Tabelle 29 angegeben.

Tabelle 29. *Mischbarkeit zweiwertiger Oxyde verschiedenen Kristallsystems.*

System	Gebiet der Mischbarkeit Molprozent	Kristallform	Literatur
CuO—NiO	0÷35% CuO	kub. flächenzentriert	3
CuO—MgO ...	0÷25% CuO	kub. flächenzentriert	3
CuO—ZnO ...	unlöslich	kub. flächenzentriert	3
ZnO—NiO	0÷ 35% ZnO	kub. flächenzentriert	4, 2
ZnO—MgO....	0÷ 33% ZnO	kub. flächenzentriert	4, 2, 5
ZnO—CoO	0÷ 28% ZnO	kub. flächenzentriert	4, 2
	72÷100% ZnO	hexagonal	4, 2
ZnO—FeO	—	—	5
ZnO—MnO ...	0÷22% MnO	hexagonal	2
ZnO—CdO	0÷ 4,9% CdO	hexagonal	2
PbO—SnO		tetragonal	6

Während diese festen Lösungen zwischen zweiwertigen Oxyden vom Strukturstandpunkt aus gut studiert sind, so ist nur wenig vom *katalytischen Standpunkt* aus geschehen. Das kommt davon, daß diese Oxyde im allgemeinen von sich aus keine katalytische Wirkung von besonderem praktischem Interesse haben, mit Ausnahme des Zinkoxyds, das die Methanolsynthese und andere organische Reaktionen (Hydrierung, Ketonisierung usw.) katalysiert, und des Kupferoxyds, das Oxydationsreaktionen katalytisch beeinflußt. Außerdem werden bei Oxydations- oder Hydrierungsreaktionen viele dieser Oxyde unter den Arbeitsbedingungen zu höherer Wertigkeit aufoxydiert oder zu Metall reduziert.

Wie wir schon S. 449 gesehen haben, haben Schwab und Schultes[7] in einer Versuchsreihe über die Zersetzung von N_2O an Oxydmischungen beobachtet, daß die Mischung CuO—MgO eine synergetische Verstärkung (Herabsetzung der Aktivierungsenergie) aufweist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in dieser Mischung, die vorher einige Stunden auf 650° erhitzt worden war, die Bildung der festen Lösung begonnen hatte, oder auch die einer Verbindung der beiden Oxyde, wie sie Rigamonti gefunden hat, und daß die beobachtete Verstärkung hierauf zurückzuführen ist.

---

[1] G. Natta, L. Passerini: Gazz. chim. ital. **59** (1929), 620. — G. Natta: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.

[2] R. Rigamonti: Gazz. chim. ital. **76** (1946), 474.

[3] R. Rigamonti: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. (8) **2** (1947), 446.

[4] G. Natta, L. Passerini: Gazz. chim. ital. **59** (1929), 130; Atti Congr. naz. Chim. pura appl., III Congr., Roma (1929), 365.

[5] G. Natta: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.

[6] G. R. Levi: Nuovo Cimento N. S. **1** (1924), 335. — G. R. Levi, G. Natta: Nuovo Cimento N. S. **3** (1926), 114.

[7] G.-M. Schwab, H. Schultes: Z. physik. Chem., Abt. B **9** (1930), 265.

Hiervon abgesehen ist der einzige Fall, wo zweiwertige Oxyde in fester Lösung als Katalysatoren verwendet werden, der des Zinkoxyds mit MgO oder mit FeO und CoO bei der *Methanolsynthese*[1]. Bei den hohen Temperaturen und Drucken dieser Reaktion werden FeO und CoO von Wasserstoff und CO leicht reduziert.

Man hat aber beobachtet, daß dann, wenn diese Oxyde vollständig in Form einer festen Lösung in dem hexagonalen Gitter des Zinkoxyds vorliegen, sie *nicht mehr* unter Synthesebedingungen zu Metall reduzierbar sind und dann eine beachtliche *Verstärkerwirkung* aufweisen können. Natürlich können solche Katalysatoren höchstens so viel Kobalt- oder Eisen(II)oxyd enthalten, wie der Grenzzusammensetzung der festen Lösung entspricht. Praktisch müssen die beiden Oxyde sogar in noch erheblich kleineren Mengen zugegen sein, denn bei dem Versuch, reiche feste Lösungen herzustellen, bekommt man immer anstatt homogener Produkte Mischungen aus zwei festen Lösungen, einer hexagonalen und einer kubischen (reich an FeO und CoO), welch letztere unter den Synthesebedingungen recht leicht reduziert werden. Es bildet sich dann fein verteiltes metallisches Eisen und Kobalt, die ihrerseits nunmehr die Synthese von Methanol katalysieren.

Es ist nicht möglich, wirksame Katalysatoren einfach durch *mechanische Mischung* von FeO (oder CoO) mit Zinkoxyd zu erhalten, weil unterhalb 500° keine Diffusion im festen Zustand stattfindet und weil man bei höheren Temperaturen stark durchkristallisierte Produkte mit geringer wirksamer Oberfläche erhält. Man muß deshalb für die Herstellung der festen Lösungen der Oxyde von festen Lösungen der Hydroxyde oder basischen Carbonate ausgehen, die man durch gemeinsames Ausfällen erhält und die durch Erwärmen schon unterhalb 450° leicht zu Oxyden zersetzt werden.

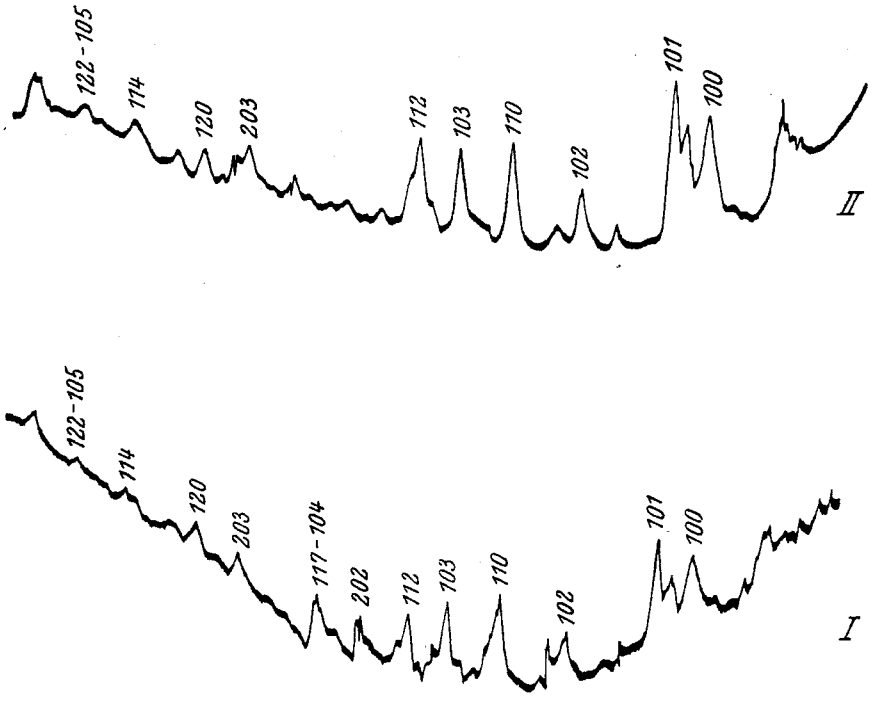


Abb. 31. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen der Katalysatoren: *I.* 80% ZnO, 15% Cr_2O_3, 5% FeO; *II.* 20% MgO, 80% ZnO (Mischkristall). (Nach NATTA.)

Die so erhaltenen homogenen Mischkristalle behalten ihre erhöhte katalytische Wirksamkeit lange Zeit bei. Bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen nach der Pulvermethode zeigen sie sowohl kurz nach der Herstellung (bei etwa 400°) als auch nach einer langen katalytischen Arbeitsdauer das gleiche Kristallgitter des Zinkoxyds, wenn auch mit merklicher Verzerrung.

Wie man auf Abb. 31 sieht, sind die Linien ziemlich scharf, was nicht nur die Homogenität der Mischkristalle beweist, sondern auch das Vorliegen ziemlich wohl entwickelter Kristallkörner, zum Unterschied von jenen besseren

[1] G. NATTA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.

Katalysatoren, die als Verstärker Oxyde dreiwertiger Metalle, insbesondere Cr_2O_3, enthalten.

Die festen Lösungen, die z. B. 20 Molprozent FeO enthalten und die man durch reduzierende Dehydratation bei 400° aus festen Lösungen der Hydroxyde (oder basischen Carbonate) erhält, haben eine schöne grüne Farbe und sind trotz ihrer beachtlichen wirksamen Oberfläche so stabil, daß man sie an trockener Luft lange Zeit unverändert aufbewahren kann. Bei der Darstellung sind besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, weil das Eisen vor der Fällung vollständig in der zweiwertigen Form vorliegen muß und sich auch bei den späteren Operationen nicht oxydieren darf. Schon kleine Mengen an freiem Fe_2O_3 genügen, um das Produkt als Katalysator für die Methanolsynthese unbrauchbar zu machen. Ähnliche Vorsicht erfordert auch die Herstellung der Mischkristalle von ZnO und CoO. Diese sind jedoch wegen der leichteren Reduzierbarkeit des CoO als Katalysatoren empfindlicher gegen erhöhte Temperatur als die eisenhaltigen.

Auch Magnesiumoxyd und Manganoxyd, und zwar das erstere in viel höherem Maße, sind imstande, mit Zinkoxyd feste Lösungen zu geben. Trotz der sehr geringen Löslichkeit und damit der Schwierigkeit, sich vollständig im ZnO-Gitter zu lösen, zeigt das MnO eine merkliche Verstärkerwirkung. Es wird in der Tat in zahlreichen Patenten für Katalysatoren zur Methanolsynthese genannt. Die magnesiumoxydhaltigen Katalysatoren haben eine beachtliche Wirksamkeit. Sie sind jedoch wegen der geringen Löslichkeit des ZnO im Kristallgitter des MgO und besonders wegen der Unlöslichkeit des MgO im Gitter des ZnO heterogen. Der hohe Schmelzpunkt des MgO erlaubt einen weiten Anwendungsbereich als Verstärker, wie wir an anderer Stelle bei den Außergitterverstärkern sehen werden.

b) Oxyde dreiwertiger Metalle.

Der größte Teil der dreiwertigen Oxyde kristallisiert im rhomboedrischen oder im kubischen System und bildet so zwei Klassen von isomorphen Verbindungen, wie man in Tabelle 30 sieht.

Tabelle 30. *Gitterkonstanten dreiwertiger Oxyde in* Å.

a) Rhomboedrische Oxyde			b) Kubische Oxyde			
	a	α		a		a
α-Al_2O_3	5,13	55°, 17′	γ-Al_2O_3	7,90	Lu_2O_3	10,37
Cr_2O_3	5,35	54°, 58′	Dy_2O_3	10,63	Mn_2O_3	9,41
α-Fe_2O_3	5,42	55°, 17′	Er_2O_3	10,54	Sa_2O_3	10,85
Ga_2O_3	5,28	55°, 35′	Eu_2O_3	10,84	Sc_2O_3	10,70
Rh_2O_3	5,47	55°, 40′	γ-Fe_2O_3	8,32	Tl_2O_3	10,57
Ti_2O_3	5,37	56°, 48′	Gd_2O_3	10,79	Tm_2O_3	10,52
V_2O_3	5,43	53°, 5′	Ho_2O_3	10,58	Y_2O_3	10,60
			In_2O_3	10,12	Yb_2O_3	10,39

Die Gruppe der kubischen Oxyde enthält diejenigen der Seltenen Erden. Diese sind aber nur selten bei der Herstellung von Mischkatalysatoren in Betracht gezogen worden, und dann immer als Verstärker hauptsächlich von Metallen. Beispiele für die Benutzung ihrer festen Lösungen ineinander gibt es nicht. Hingegen sind die rhomboedrischen Oxyde genauer studiert worden.

Diese geben lückenlose oder unvollständige feste Lösungen, auch wenn man ihre Mischungen durch Dehydratisierung der gefällten festen Lösungen der Hydroxyde darstellt[1].

Die Gesetze, die die gegenseitige Löslichkeit dieser Oxyde bestimmen, scheinen dieselben zu sein wie bei den zweiwertigen Oxyden: Feste Lösungen in jedem Verhältnis entstehen in den Systemen (Fe_2O_3-Cr_2O_3), wo die Differenz der Ionenradien der Metalle kleiner ist als 13 % des kleineren Radius; feste Lösungen mit Mischungslücke entstehen dort, wo besagte Differenz zwischen 13 % und 25 % liegt (System Al_2O_3-Fe_2O_3 mit einer Mischungslücke zwischen 25 % und 80,4 % Al_2O_3; System Al_2O_3-Cr_2O_3 mit einer Mischungslücke zwischen 29 % und 76 % Al_2O_3).

Allerdings sind bis jetzt nur die drei Mischungen Al_2O_3-Fe_2O_3, Al_2O_3-Cr_2O_3 und Fe_2O_3-Cr_2O_3 untersucht worden, während für die anderen die Daten fehlen.

Das Oxyd des Galliums ist wegen seiner Seltenheit wenig studiert worden. Die Oxyde der dreiwertigen Metalle Rhodium, Titan und Vanadium haben übrigens vom katalytischen Standpunkt aus nur wenig Interesse, weil sie wenig stabil sind und sich leicht in andere Oxyde umwandeln. Nur für Vanadiumoxyd sind einige Versuche in Mischung mit Al_2O_3 durchgeführt worden.

Was Co_2O_3 anlangt, so ist seine Struktur nicht genau bekannt[2], jedoch ist es höchstwahrscheinlich isomorph mit dem rhomboedrischen α-Fe_2O_3 oder dem kubischen γ-Fe_2O_3. Deshalb wird die Verwendung von Mischungen dieser zwei Oxyde in diesem Kapitel abgehandelt werden.

α) *System Fe_2O_3-Al_2O_3.*

Wegen der reversiblen Oxydationserscheinungen, die mit dem Übergang zu niedrigerer Wertigkeit verbunden sind, ist Eisenoxyd ein sehr wichtiger Katalysator für Oxydationsreaktionen, wie die Konversion von CO zu CO_2 nach

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

während Aluminiumoxyd diese Reaktion nicht katalysiert. Wenn man aber dem Eisenoxyd Aluminiumoxyd zufügt, z. B. durch gemeinsame Fällung und dann Entwässerung der Hydroxyde, und so feste Lösungen erzeugt, so steigen die Wirksamkeit und die Alterungsbeständigkeit[3].

Auch bei der Oxydation von CO mit Sauerstoff zeigen die Mischkatalysatoren Al_2O_3-Fe_2O_3 eine höhere Wirksamkeit und geringere Aktivierungsenergie als das reine Eisenoxyd. Über die diesbezüglichen Versuche von Eckell[4] haben wir schon gesprochen (S. 440).

Während die Aktivität des Katalysators, ausgedrückt als temperaturunabhängige Arrhenius-Konstante B, eine gewisse Abhängigkeit von der Kristallkorngröße zeigt (welche sich röntgenographisch zwischen 100 und 300 Å ergibt), fällt die Aktivierungsenergie bei zunehmendem Al_2O_3-Gehalt bis zu einem Grenzwert, der der gesättigten festen Lösung aus 25 % Al_2O_3 und 75 % Fe_2O_3 (Molprozente) entspricht.

Diese Verminderung verläuft parallel zu der Verminderung der Gitter-

---

[1] L. Passerini: Gazz. chim. ital. **60** (1930), 544; **62** (1932), 85.

[2] G. Natta, M. Strada: Gazz. chim. ital. **58** (1928), 419.

[3] R. M. Evans, W. L. Newton: Ind. Engng. Chem. **18** (1926), 513. — B. Neumann, G. Köhler: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 218. — G. B. Simek, R. Kassler: Chim. et Ind. Sonderheft **31** (1934), 330.

[4] J. Eckell: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 918; **39** (1933), 807, 855.

konstanten der festen Lösungen. Nun ist auch für diese Oxydationsreaktion die katalytisch wirkende Substanz das Eisenoxyd, da ja bekannt ist, daß Aluminiumoxyd vor allem bei den Temperaturen der ECKELLschen Versuche (160÷250°) kein Oxydationskatalysator ist. Folglich ist bewiesen, daß die Zunahme der katalytischen Wirksamkeit (Abnahme der Aktivierungsenergie) von der Abänderung der Gitterkonstanten des *Eisenoxyds* durch Einführung von Aluminiumoxyd abhängt.

BLOCK und KOBOSEW[1] haben die Zersetzung von *Wasserstoffperoxyd* mit Katalysatoren aus Eisen- und Aluminiumoxydmischungen untersucht. In diesem Fall findet man die maximale Wirksamkeit bei 2 Gewichtsprozent (etwa 3 Molprozent) Aluminiumoxyd. Auch hier ist Aluminiumoxyd selbst kein Katalysator des Peroxydzerfalls, während Eisenoxyd einer ist. Also wird dieser durch die Gegenwart des Aluminiumoxyds in fester Lösung verstärkt.

In diesen beiden Beispielen haben wir die verstärkende Wirkung des Aluminiumoxyds auf Eisenoxyd als Oxydationskatalysator gesehen. Es gibt aber auch katalytische Reaktionen, bei denen Eisenoxyd eine verstärkende Wirkung auf *Aluminiumoxyd* als hydratisierenden oder hydrolysierenden Katalysator hat.

Bei der Hydratisierung des Äthyläthers zu Alkohol bei 280÷350° wollen KOSLOW und GOLUBOSKAJA[2] beobachtet haben, daß unter Bedingungen, wo reines Aluminiumoxyd nur 27 % des Äthers hydratisiert, an einem Katalysator aus gleichen Teilen Fe_2O_3 und Al_2O_3 Ausbeuten oberhalb 58 % erhalten wurden.

Auch haben die russischen Autoren SCHUIKIN und BALANDIN[3] die katalytische Wirkung von Mischungen Al_2O_3-Fe_2O_3 auf die Aminierung der Alkohole und die Alkylierung der aromatischen Amine studiert. Bei der ersten Reaktion (Aminierung der Alkohole) steigert der Eisenzusatz zum Aluminiumoxyd die katalytische Wirkung. Bei der anderen (Alkylierung von Aminen) tritt eine Verminderung der Wirkung ein, die jedoch zu einer gewissen Selektivität führt, weil sie in beträchtlich stärkerem Maße die Bildung von Polyalkylaminen unterdrückt.

In neuerer Zeit haben HEINEMANN, WERT und MCCARTER[4] bei der Untersuchung von dehydratisierenden und verschiedene Mengen von Fe_2O_3 enthaltenden Bauxiten die verstärkende Wirkung dieses Oxyds auf Aluminiumoxyd bestätigt, sowohl bei der Dehydratisierung von Alkohol als auch bei der Aminierung von Alkohol und der Reaktion zwischen Alkohol und Anilin. Sie haben (Tabelle 31) ein Optimum gefunden bei einem Eisenoxydgehalt, der je nach der betrachteten Reaktion zwischen 2 % und 6 % variierte.

In Anbetracht der reduzierenden Eigenschaften der Alkohole erscheint es wahrscheinlich, daß das Eisen(III)oxyd in diesen Versuchen zum mindesten teilweise zu Eisen(II)oxyd oder zu metallischem Eisen reduziert worden ist, so daß man nicht mit Sicherheit von festen Lösungen Fe_2O_3-Al_2O_3 sprechen kann. Das gleiche muß auch zu den Versuchen von KOMORI[5] gesagt werden, der Fettsäuren mit Katalysatoren aus innigen Mischungen von Fe_2O_3 und Al_2O_3 hydriert hat.

---

[1] O. BLOCK, N. I. KOBOSEW: Acta physicochim. URSS **5** (1936), 417.

[2] N. KOSLOW, N. GOLUBOSKAJA: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (1936), 1506.

[3] N. I. SCHUIKIN, A. A. BALANDIN, Z. I. PLOTKIN: J. physic. Chem. **33** (1935), 1197; Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **4** (1934), 1644. — N. I. SCHUIKIN, A. A. BALANDIN, F. T. DIMOW: J. physic. Chem. **33** (1935), 1207. — N. I. SCHUIKIN, A. N. BIRKOWA, A. F. IERMILINA: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (1936), 774.

[4] H. HEINEMANN, R. W. WERT, W. S. W. MCCARTER: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2928.

[5] S. KOMORI: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **44** (1941), 740B; **45** (1942), 79B, 141B.

Tabelle 31. *Dehydratationsreaktionen mit Bauxit, der Fe_2O_3 enthält.* (NACH HEINEMANN, WERT und CARTER.)

Katalysator	Dehydratation von Äthanol (Prozent Äther und Äthylen)	Butanol und Ammoniak (Prozent Amin)	Äthanol und Anilin (Prozent Alkylanilin)
Al_2O_3	—	36,0	23,3
Bauxit 0,76 % Fe_2O_3	—	51,8	—
Bauxit 1,26 % Fe_2O_3	74,3	—	32,3
Bauxit 2,73 % Fe_2O_3	—	58,5	—
Bauxit 5,65 % Fe_2O_3	75,9	49,1	87,2
Bauxit 18,60 % Fe_2O_3	—	—	74,6

β) *System Fe_2O_3-Cr_2O_3.*

Mischungen von Eisenoxyd und Chromoxyd werden technisch bei der *Konversion des Kohlenoxyds* verwandt. Die aus ihnen hergestellten Katalysatormassen haben eine Lebensdauer von Jahren.

Besonders interessant sind die Studien von YOSHIMURA[1], der die durch Schmelzen erhaltenen festen Lösungen der Oxyde sowie die durch Entwässerung der gemeinsam gefällten Oxyde oder durch Verglühen der Nitrate erhaltenen untersucht hat. Die Schmelzprodukte sind am wenigsten wirksam; die der beiden anderen Methoden sind praktisch gleichwertig.

Die Mischung aus 50 % Fe_2O_3 und 50 % Cr_2O_3 hat eine größere Wirksamkeit, als die Mischungsregel voraussehen ließe, und ihre Alterungs- und Überhitzungsbeständigkeit ist viel größer als beim reinen Fe_2O_3.

Schon $5 \div 7$ Molprozent Cr_2O_3 genügen, um eine beachtliche Verstärkung und Beständigkeit gegen Alterung auch noch bei 780° hervorzubringen, während reines Fe_2O_3 schon bei 700° an Wirksamkeit verliert.

Der Verfasser beobachtet, daß in den arbeitenden Katalysatoren das Fe_2O_3 sich bei 450° bis 500° in Magnetit umwandelt, und er schreibt die verstärkende Wirkung des Cr_2O_3 seiner feinen Verteilung zwischen den Körnern des Magnetits zu. Wenn man jedoch bedenkt, daß Chromoxyd mit Eisenoxyd einen *Spinell* $FeCr_2O_4$ geben kann, der mit Magnetit isomorph ist[2], so muß man dabei bleiben, daß das Auftreten von *Mischkristallen* zwischen Spinell und Magnetit nicht ausgeschlossen ist (wenn auch der Autor sie experimentell nicht aufgefunden hat) und daß die katalytische Verstärkung vielleicht zum Teil diesem zukommt. Es wäre interessant, Messungen der Aktivierungsenergie durchzuführen, die vollständig fehlen, sowie mit einem Präzisionsspektrographen die Gitterkonstanten zu bestimmen.

Was dagegen die Versuche von KOMORI[3] über die *Hydrierung* von Säuren zu Alkoholen mit Mischungen von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 angeht, so ist festzuhalten, daß bei dem hohen Arbeitsdruck an Wasserstoff das Eisen(III)oxyd zum mindesten teilweise zu zweiwertigem Oxyd oder zu metallischem Eisen reduziert sein

[1] R. YOSHIMURA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **34** (1931), 193 B, 271 B, 484 B; **36** (1933), 14 B, 48 B, 282 B, 306 B; **37** (1934), 350 B. — R. YOSHIMURA, S. SUGIMOTO: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **37** (1934), 182 B. — W. DOMINIK: Przemysł chem. **11** (1927), 557. — E. BOTOLFSEN: Arch. Math. Naturvidensk. (B) **41** (1939), Heft 2, Nr. 7.

[2] Auch die beiden Gitterkonstanten sind sehr ähnlich: Fe_3O_4: $a = 8{,}37$ Å; $FeCr_2O_4$: $a = 8{,}34$ Å.

[3] S. KOMORI: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **43** (1940), 428 B; **44** (1941), 740 B.

muß, wie wir schon gelegentlich der entsprechenden Versuche mit den Mischungen Fe_2O_3-Al_2O_3 bemerkt haben.

Man muß dabei berücksichtigen, daß man es in allen jenen Fällen, in denen sich feste Lösungen mit dem Magnetit oder mit anderen Spinellen mit einem nicht streng stöchiometrischen Verhältnis zwischen Oxyden verschiedener Wertigkeit oder partiell reduzierten Produkten bilden, mit Kristallgittern zu tun hat, die einen Überschuß oder Unterschuß an Elektronen aufweisen und Halbleiter darstellen.

γ) *System* Al_2O_3-Cr_2O_3.

Die Mischungen von Aluminium- und Chromoxyd sind als Katalysatoren der *Dehydrierung — Aromatisierung* sowie der *Dehydratisierung* benutzt worden. Im ersten Falle ist das hauptsächlich katalytisch wirkende Agens das Chromoxyd, im zweiten das Aluminiumoxyd.

Diese Mischungen sind allerdings als Dehydratisierungskatalysatoren nur wenig benutzt worden und meistens mit widersprechenden Resultaten, wahrscheinlich wegen der Verschiedenheiten der studierten Reaktion und vielleicht auch der Kontaktherstellung. So hat KEARBY[1] bei der Dehydratisierung von Äthanol in der Gasphase beobachtet, daß reines (gefälltes) Al_2O_3 eine 2,6mal größere Wirksamkeit hat als ein Mischkatalysator (90,6 % Al_2O_3 + 9,4 % Cr_2O_3). Andere Autoren aber haben bei komplizierteren Reaktionen die Mischkatalysatoren wirksamer gefunden als reines Aluminiumoxyd. Zum Beispiel beobachtete RIGAMONTI[2], daß bei der Bildung von Butadien aus Mischungen von Äthanol und Acetaldehyd das Aluminiumoxyd durch kleine Zugaben von Cr_2O_3 verstärkt wird. GIUA[3] benutzt Mischungen von Aluminium- und Chromoxyd für die Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit 6 oder 7 Kohlenstoffatomen aus Acetaldehyd, Butanol und Amylalkohol.

KEARBY, KISTLER und SWANN[4] finden, daß auch für die *Aminierung* von Alkoholen und Ammoniak der Zusatz von Cr_2O_3 zum Al_2O_3 günstig ist. Er darf nur nicht zu groß sein, weil sonst die dehydrierende Wirkung des Cr_2O_3 überwiegt und Nitrile entstehen. Das Optimum liegt bei $10 \div 20$ % Cr_2O_3.

Nach allem scheint es, als ob zur Erzielung einer einfachen Dehydratisierungswirkung der Zusatz von Cr_2O_3 den Katalysator verschlechtert, während es günstig wirkt, wenn man auch eine *Kondensation* erzielen will. Wahrscheinlich beruht das auf der dehydrierenden Wirkung des Chromoxyds, die geeignet ist, die Bindungen C-H labil zu machen und so die Kondensation zu begünstigen.

Im Gegensatz hierzu sind die Mischungen Al_2O_3-Cr_2O_3 als Katalysatoren der *Dehydrierung* und *Aromatisierung* häufig studiert und verwandt worden, vor allem wegen des praktischen Interesses, welches sie für die Aromatisierung oder Krackung der Kohlenwasserstoffe bieten. Die für solche Reaktionen verwandten Katalysatoren werden allerdings meistens durch Imprägnieren aktiven Aluminiumoxyds mit CrO_3 oder $Cr(NO_3)_3$ hergestellt, wobei das Aluminiumoxyd also eher als Träger wirkt. Es ist allerdings möglich, daß sich in der Kontaktzone zwischen beiden Oxyden Mischkristalle bilden in Anbetracht der hohen Arbeitstemperatur des Katalysators ($500 \div 600°$). Die Zunahme der Wirksamkeit, die man im Laufe der Zeit und besonders nach wiederholter Regenerierung häufig beobachtet, könnte dann auf diesen festen Lösungen beruhen.

---

[1] K. K. KEARBY: Chem. Age **37** (1937), 427.
[2] R. RIGAMONTI: Chim. e Ind. **29** (1947), 178.
[3] M. GIUA, L. THUMINGER: Atti Reale Accad. Sci. Torino **61** (1926), 199. — M. GIUA: Atti Reale Accad. Sci. Torino **64** (1929), 89.
[4] K. K. KEARBY, S. S. KISTLER, S. SWANN, JR.: Ind. Engng. Chem. **30** (1938), 1082.

Wenn auch, wie schon gesagt und wie TAYLOR und Mitarbeiter[1] bestätigten, bei der Dehydrierung das hauptsächlich katalysierende Agens das Cr_2O_3 ist, so kann doch auch Al_2O_3 bei höherer Temperatur eine gewisse Wirksamkeit entfalten. Dies haben BURGIN, GROLL und ROBERTS[2] bei der Dehydrierung von Paraffinen beobachtet. Sie haben aber auch schon bemerkt, daß man einen besseren Katalysator erhält, wenn das Aluminiumoxyd mit Chromsäure getränkt und dann erhitzt wird.

Die mit diesen Katalysatoren durchgeführten Versuche sind zahlreich: Dehydrierung von Butan und Propan zu Butylen und Propylen[3], von Butylen zu Butadien[4], von Äthylbenzol zu Styrol[5], Aromatisierung von Aliphaten oder Cycloparaffinen[6] oder „Reforming" im allgemeinen[7]. Es sind auch Versuche über die Kondensation von Aromaten gemacht worden (z. B. Benzol zu Diphenyl[8]). In allen diesen Untersuchungen wurden manchmal Katalysatoren aus der Mitfällungsmethode verwandt, meistens aber wie gesagt solche, bei denen Cr_2O_3 auf Al_2O_3 niedergeschlagen wurde, und es wurden sehr wechselnde Wirksamkeiten gefunden. Niemals jedoch ist eine vergleichende Untersuchung der beiden Herstellungsmethoden ausgeführt worden. Ebenso gibt es keine genauen Daten über die beste Zusammensetzung. Man bemerkt aber immerhin, daß meistens chromarme Mischungen ($4 \div 30\,\%$) benutzt werden.

EISCHENS und SELWOOD[9] haben interessante magnetische Versuche gemacht, um die *Struktur* der durch Niederschlagen von Cr_2O_3 auf Al_2O_3 hergestellten Katalysatoren festzustellen. Ihre Resultate werden bei den Trägerkatalysatoren ausführlicher besprochen werden. Hier sei indessen bemerkt, daß SELWOOD für kleine Mengen Cr_2O_3 (bis zu 8 % an elementarem Chrom) eine sehr hohe magnetische Suszeptibilität gefunden hat, ähnlich derjenigen von „verdünnten" Chromverbindungen, das sind solche niedrigen Chromgehalts. Er meint, daß dies von einer starken Dispergierung des Chromoxyds über die Oberfläche des Aluminiumoxyds herkommt, und er berechnet sogar das Vorliegen von Kernen aus drei Molekelschichten von Chromoxyd. Wie schon gesagt, ist jedoch unsere Ansicht die, daß das Chromoxyd im Aluminiumoxyd zumindest teilweise in

---

[1] S. GOLDWASSER, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 1260. — J. TURKEVICH, H. FEHRER, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 1129. — D. J. SALLEY, H. FEHRER, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **43** (1941), 1131. — H. FEHRER, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 1385, 1387.

[2] J. BURGIN, H. GROLL, R. M. ROBERTS: Nat. Petroleum News **30** (1938), 432.

[3] A. V. GROSSE, V. N. IPATIEFF: Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 268. — C. H. RIESZ, T. L. PELICAN, V. I. KOMAREWSKY: Oil Gas J. **43**, No. 10 (1944), 105. — H. S. BLACK, R. E. SCHAAD: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 144.

[4] A. V. GROSSE, J. C. MORREL, J. M. MAVITY: Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 309.

[5] J. M. MAVITY, E. E. ZETTERHOLM, G. HERVERT: Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **41** (1945), 519; Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 829.

[6] A. V. GROSSE, J. C. MORREL, W. J. MATTOX: Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 528. — B. S. GREENSFELDER, D. L. FULLER: J. Amer. chem. Soc. **67** (1945), 2170. — A. V. GROSSE, J. M. MAVITY, W. J. MATTOX: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 1041. — R. D. OBOLANTESEV, Y. M. USOV: J. allg. Chem. URSS **16** (1946), 953. — B. S. GREENSFELDER, R. C. ARCHIBALD, D. L. FULLER: Chem. Engng. Progr. **43** (1947), 561. — S. S. NAMETKIN, M. I. KHOTIMSKAYA, L. M. ROZEMBERG: Bull. Acad. Sci. URSS **1947**, 795. — E. F. G. HERINGTON, E. K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **190** (1947), 289, 309.

[7] R. C. ARCHIBALD, B. S. GREENSFELDER: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 356. — E. C. HUGES, M. M. STINE, S. M. DARLING: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2185. — W. J. MATTOX: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 2059.

[8] W. J. MATTOX, A. V. GROSSE: J. Amer. chem. Soc. **67** (1945), 84.

[9] R. P. EISCHENS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 1590; **70** (1948), 2271.

fester Lösung vorliegen kann und daß der magnetisch beobachtete „Verdünnungseffekt" auf der Bildung solcher fester Lösungen beruht.

In der Praxis des „Reforming" bedecken sich diese Katalysatoren im Gebrauch mit kohligen Produkten, die von einer Krackung der Kohlenwasserstoffe kommen und die Wirksamkeit verringern. Man kann sie aber regenerieren, indem man einen Luftstrom durchleitet, der diese kohligen Stoffe verbrennt. Bei dieser Operation tritt indessen eine oberflächliche Oxydation des Cr_2O_3 zu CrO_3 ein. Nach MESLIANSKII und BURSIAN[1] hat diese Veränderung große Bedeutung. Je größer sie ist (innerhalb gewisser Grenzen), um so größer ist die Wirksamkeit des regenerierten Katalysators. Versuche der gleichen Autoren über die Wirksamkeit von erst oxydierten und dann reduzierten Katalysatoren führen zu der Ansicht, daß der aktivste Teil eines solchen Katalysators fein verteiltes Cr_2O_3 ist, das sich durch Reduktion von CrO_3 an der Oberfläche der Körner während der Phase der Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe bildet.

Es sind auch Versuche mit Mischungen von Cr_2O_3 und Al_2O_3 unter Zusatz von anderen Oxyden gemacht worden, die nicht, wie diese zwei, in fester Lösung vorhanden sein können. Der wichtigste Zusatz ist Sb_2O_4, das z. B. bei der Umwandlung von Normalheptan in Toluol die aromatisierende Wirksamkeit erheblich verbessert[2]. Andere untersuchte Zusätze sind Cu und ZnO, die die dehydrierende Wirkung verbessern (Wechselverstärkung)[3].

Schließlich sind auch *ternäre Mischungen* Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3 für die Dehydrierung von Butylen zu Butadien erprobt worden[4]. Wie wir aber schon bei den festen Lösungen mit Fe_2O_3 bemerkt haben, wird Eisen(III)oxyd zu Magnetit und vielleicht sogar zu metallischem Eisen reduziert, und dann kann man nicht mehr von ternären festen Lösungen sprechen, sondern nur mehr von einem Katalysator Fe_3O_4-Cr_2O_3-Al_2O_3, der eventuell feste Lösungen von $FeCr_2O_4$-$FeAl_2O_4$-Fe_3O_4 enthält. Die beste Wirksamkeit liegt bei einer Zusammensetzung von 15 % Fe_3O_4, 80 % Cr_2O_3, 5 % Al_2O_3.

δ) *System* Al_2O_3-V_2O_3.

Die Katalysatoren aus Aluminium- und Vanadiumoxyd sind sowohl bei der Dehydrierung wie bei der Hydrierung untersucht worden. Das wirkende Agens ist V_2O_3. Sie werden meistens so dargestellt, daß Aluminiumvanadat und -hydroxyd zusammen ausgefällt werden, und sollten daher das Vanadium im fünfwertigen Zustand enthalten. In Wirklichkeit geht aber während der Hydrierung oder Dehydrierung V_2O_5 in V_2O_3 über, was KOMAREWSKY und COLEY[5] röntgenographisch beobachtet haben, und der Katalysator wird um so aktiver, je weiter dieser Übergang fortschreitet (s. a. LIUBARSKI und KAGAN[6] und DOYAL und BROWN[7]).

Als Hydrierungskatalysatoren sind diese Mischungen allerdings wenig brauchbar, weil sie nur bei so hohen Temperaturen arbeiten (300÷400°), daß die

---

[1] G. N. MESLIANSKII, N. R. BURSIAN: J. allg. Chem. URSS **17** (1947), 208.

[2] F. E. FISCHER, H. C. WATTS, G. E. HARRIS, C. M. MOLLENBECK: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 61.

[3] J. C. GHOSH, A. N. ROY: Current Sci. (India) **14** (1945), 156; Proc. nat. Inst. Sci. India **12** (1946), 97. — J. C. GHOSH, S. R. GUHA, A. N. ROY: Petroleum **10** (1947), 236. — S. L. LELTSCHUK: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **52** (1947), 933.

[4] J. C. GHOSH, C. D. SRINIVASAN, A. N. ROY: Current Sci. **14** (1945), 301. — J. C. GHOSH, S. R. GUHA, A. N. ROY: Petroleum **10** (1947), 236.

[5] V. I. KOMAREWSKY, L. B. BOS, J. R. COLEY: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 428. — V. I. KOMAREWSKY, J. R. COLEY: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 4163.

[6] G. D. LIUBARSKI, M. Y. KAGAN: C. R. Acad. Sci. URSS **29** (1940), 575.

[7] H. A. DOYAL, O. W. BROWN: J. physic. Chem. **36** (1932), 1549.

Gleichgewichtsbedingungen der eigentlichen Hydrierung ungünstig liegen und andere Reaktionen, oft auch hydrierende Spaltungen, statthaben[1].

Besonders wichtig ist die Benutzung solcher Katalysatoren für die Cyclisierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen. Nach BRIGGS und TAYLOR[2] gibt ein Zusatz von V_2O_3 zum Aluminiumoxyd dem Kontakt nicht nur dehydrierende und cyclisierende Eigenschaften, sondern er beseitigt auch die krackende Wirkung des Aluminiumoxyds. Der beste Katalysator soll 15 Gewichtsprozent V_2O_3 enthalten.

Ein durch gleichzeitige Fällung von V_2O_5 und Al_2O_3 erhaltener Katalysator war besonders am Anfang beträchtlich aktiver und hatte eine längere Lebensdauer als ein solcher, bei dem V_2O_5 auf Al_2O_3 niedergeschlagen war. Ferner haben TAYLOR und BRIGGS beim Vergleich der Katalysatoren V_2O_5-Al_2O_3 und Cr_2O_3-Al_2O_3 festgestellt, daß die ersteren den letzteren dadurch überlegen sind, daß sie größere Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe bilden.

Nach PLATE und Mitarbeitern[3] sollen die dehydrierenden, cyclisierenden und auch krackenden Eigenschaften solcher Katalysatoren mit der scheinbaren Aktivierungsenergie der verschiedenen Reaktionen verknüpft sein. Während diese für Dehydrierungen und Cyclisierungen unter 50 kcal bleibt, steigt sie auf 56,4 kcal für die Bildung von Kohlenstoff und auf 60,8 kcal für die Bildung von Methan.

ε) *System* Cr_2O_3-V_2O_3.

Das System Chromoxyd-Vanadiumoxyd wurde von TAYLOR und YEDDANAPALLI[4] an der Reaktion der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol studiert. Von den beiden reinen Stoffen hat Cr_2O_3 eine beträchtliche Wirksamkeit, während die des V_2O_3 erheblich geringer ist. Die Mischungen liegen in ihrer Wirksamkeit zwischen den Komponenten, die Aktivierungsenergie aber hält sich überall in der Größenordnung derjenigen des Cr_2O_3 (24 kcal/Mol). Wir können in einem solchen Fall das Vorliegen einer wirklichen Verstärkung nicht anerkennen.

ζ) *System* Fe_2O_3-Co_2O_3

Die Mischung der Oxyde dreiwertigen Eisens und Kobalts ist von ENGELDER und BLUMER[5] an der Oxydation von Kohlenoxyd mit Luft geprüft worden, und unter allen binären Mischungen zwischen den Oxyden Fe_2O_3, Co_2O_3, NiO, MnO_2 und V_2O_5 hat sie sich, insbesondere bei tiefen Temperaturen (unterhalb 100°), als die wirksamste erwiesen (s. Tabelle 32). Wie schon gesagt, ist das Kobalt(III)oxyd wahrscheinlich mit Eisen(III)oxyd isomorph, obgleich sichere Daten fehlen. Andererseits ist Eisen(III)oxyd, wie wir schon bei den Katalysatoren Fe_2O_3-Cr_2O_3 gesehen haben, imstande, in einer teilweise reduzierenden Atmosphäre in Magnetit Fe_3O_4 überzugehen, und dasselbe muß auch für das Kobaltoxyd gelten, da ja Co_3O_4 noch viel stabiler ist als das Co_2O_3[6]. Demnach enthält der Katalysator von ENGELDER und BLUMER wahrscheinlich eine feste Lösung zwischen Fe_3O_4 ($a = 8{,}37$ Å) und Co_3O_4 ($a = 8{,}02$ Å).

Es ist jedenfalls interessant zu beobachten, daß Fe_2O_3 bei tiefer Temperatur (0°)

---

[1] V. I. KOMAREWSKY, C. F. PRICE, R. COLEY: J. Amer. chem Soc. **69** (1947), 238.
[2] R. A. BRIGGS, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2500.
[3] A. F. PLATE, G. A. TARASOVA: J. allg. Chem. URSS **13** (1943), 21, 46, 202; **15** (1945), 120. — A. F. PLATE: J. allg. Chem. URSS **15** (1945), 156.
[4] H. S. TAYLOR, L. M. YEDDANAPALLI: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 162.
[5] C. I. ENGELDER, M. BLUMER: J. physic. Chem. **36** (1931), 1353.
[6] G. NATTA, M. STRADA: Gazz. chim. ital. **58** (1928), 419.

keine katalytische Wirkung aufweist, aber schon durch Zusatz von nur 30 % Co_2O_3 soweit aktiviert wird, daß es die in diesem binären System maximale Wirksamkeit erreicht. Allerdings äußert sich diese aktivierende Wirkung in anderen Reaktionen, wie der Oxydation des Methans, nach YANT und HAWK[1] nicht.

Tabelle 32. *Oxydation von CO mit Luft an Katalysatoren Co_2O_3—Fe_2O_3.* (Nach ENGELDER und BLUMER.)

Katalysator		Prozent Oxydation bei der Temperatur von:				
Prozent Co_2O_3	Prozent Fe_2O_3	300°	200°	100°	50°	0°
0	100	100	100	26,8	0	—
10	90	100	89	16,2	0	—
30	70	100	94	94	94	95
50	50	100	95	100	100	85
70	30	100	100	100	100	89
90	10	100	100	100	100	—
100	0	89	76	78	78	—

c) Oxyde vierwertiger Metalle.

Auch die vierwertigen Oxyde bilden zwei isomorphe Reihen, von denen die eine tetragonal und die andere kubisch ist. Nur die Mischungen CeO_2-ThO_2, CeO_2-ZrO_2 und CeO_2-HfO_2 sind vom Strukturstandpunkt aus untersucht worden[2]. Die erstgenannte zeigt lückenlose Mischbarkeit, die beiden anderen weisen eine partielle auf (Tabelle 33).

Diese Oxyde sind aber nur selten in *Mischungen* verwendet worden. Der interessanteste Fall ist die Mischung von ThO_2 mit kleinen Zusätzen von CeO_2 bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd. Nach SWAN[3] und

Tabelle 33. *Gitterkonstanten vierwertiger Oxyde in Å.*

Tetragonale Oxyde			Tetragonale Oxyde			Kubische Oxyde	
	a	*c*		*a*	*c*		*a*
NbO_2	4,77	2,96	RuO_2	4,51	3,11	CeO_2	5,41
IrO_2	4,48	3,14	SnO_2	4,72	3,16	HfO_2	5,11
MnO_2	4,44	2,89	TeO_2	4,79	3,77	PrO_2	5,36
MoO_2	4,86	2,79	TiO_2	4,58	2,98	ThO_2	5,59
OsO_2	4,51	3,19	VO_2	4,54	2,88	UO_2	5,47
PbO_2	4,97	3,40				ZrO_2	5,07

GOGGS[4] soll in beiden Fällen das Wirkungsmaximum bei einem Gehalt von 0,96 % CeO_2 liegen. RIENÄCKER, BIRCKENSTAEDT und BURMANN[5], die das ganze

[1] W. P. YANT, O. HAWK: J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1454.
[2] L. PASSERINI: Gazz. chim. ital. **60** (1930), 762; **62** (1932), 85.
[3] R. L. SWAN: J. chem. Soc. (London) **125** (1924), 780.
[4] A. B. GOGGS: J. chem. Soc. (London) **1928**, 2667.
[5] G. RIENÄCKER, M. BIRCKENSTAEDT, R. BURMANN: Z. anorg. allg. Chem. **262** (1950), 81.

System durchgemessen haben, finden ein *Wirkungsmaximum* bei etwas verschiedenen Zusammensetzungen. An der Stelle dieses Maximums tritt ein recht deutliches Minimum der Aktivierungsenergie auf (Abb. 32). Für die Verbrennung von Wasserstoff soll jedoch noch ein zweites Minimum der Aktivierungsenergie bei einem Gehalt von ungefähr 5% CeO_2 auftreten.

Es ist nun interessant, daß die Zusammensetzung des katalytischen Wirkungsmaximums auch dem Optimum der *Leuchtintensität* bei der Benutzung dieser Mischungen im *Auerstrumpf* entspricht. Nach SWAN kann die Wirkung des CeO_2 die eines Sauerstoffträgers sein, oder auch auf einer Erhöhung der Elektronenemission des ThO_2 mit nachfolgender Ionisierung des Gases beruhen.

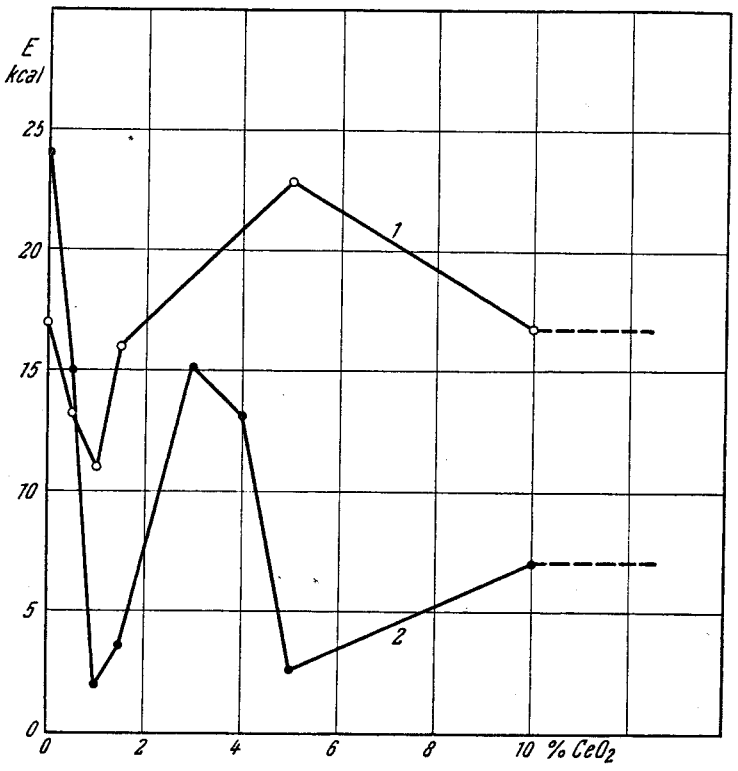


Abb. 32. Aktivierungsenergie der CO- und H_2-Oxydation an Mischungen ThO_2–CeO_2. (Nach RIENÄCKER.) Kurve 1 = CO, Kurve 2 = H_2.

d) Feste Lösungen zwischen sonstigen Verbindungen.

Über die festen Lösungen zwischen Metallen, zwischen zweiwertigen und zwischen dreiwertigen Oxyden haben wir uns ausführlich verbreitet, weil sie das am eingehendsten studierte Gebiet darstellen.

Unter den sonstigen Oxyden sind vor allem die vom Typus der *Spinelle* $Me^{II}\,Me^{III}{}_2O_4$ (Fe_3O_4, Co_3O_4, $FeAl_2O_4$ usw.) zu erwähnen, die eine reiche Serie isomorpher Verbindungen darstellen. Abgesehen jedoch von den bei den dreiwertigen Oxyden Fe_2O_3-Cr_2O_3 und Fe_2O_3-Co_2O_3 schon erwähnten Fällen kennt man keine Anwendung fester Lösungen zwischen Spinellen als Katalysatoren.

Vielleicht kann die Beobachtung von ZVORYKIN und PERELMAN[1] hierher gehören, wonach die Zersetzung von Hydroperoxyd durch Ni_3O_4 und ein höheres Kobaltoxyd in einer Mischung mit 20 Atomprozent Nickel rascher verläuft als an den Reinoxyden. Die Tatsache, daß das Oxyd Co_2O_3 wenig stabil ist, läßt vermuten, daß das erwähnte Kobaltoxyd vorwiegend aus Co_3O_4 bestand und daher wahrscheinlich in einer festen Lösung Ni_3O_4-Co_3O_4 vorlag. Ebenso ist es ziemlich wahrscheinlich, daß feste Lösungen auch in der Mischung Nb_2O_5-Ta_2O_5 sich bilden, die an verschiedenen Reaktionen von BALANDIN und EGOROVA[2] erprobt wurde, wenn auch die Gitterstrukturen dieser beiden Oxyde unbekannt sind.

Was die anderen Verbindungsklassen und speziell die Metallsalze angeht, so ist vorauszusehen, daß unter einigen von ihnen Verstärkungen durch Ein-

[1] A. YA. ZVORYKIN, F. M. PERELMAN: J. physic. Chem. URSS **20** (1946), 1095.
[2] A. A. BALANDIN, N. P. EGOROVA: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **56** (1947), 235.

tritt in feste Lösungen erhalten werden können, wenn auch bis heute noch wenig systematische Arbeit zum Beweise dessen geleistet worden ist.

Der einzige sichere Fall ist die von Schwab und Karatzas[1] untersuchte Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Äthylchlorid an festen Lösungen von $BaCl_2$ und $PbCl_2$, wo, wie wir auf S. 451 sahen, eine synergetische Verstärkung stattfindet.

Ein anderer studierter Fall ist die Mischung $AlCl_3$-$FeCl_3$ bei der Friedel-Crafts-Synthese. Die gegenseitige Löslichkeit der beiden Chloride ist noch nicht röntgenographisch untersucht worden. Da sie aber identische Struktur und nahezu gleiche Gitterkonstanten haben, darf man vermuten, daß sie ineinander vollständig löslich sind. Die äquimolekulare Mischung hat eine Wirksamkeit, die größer ist, als die halbe Summe der Wirksamkeiten der Einzelsalze[2]. Es scheint jedoch, daß diese Wirkungserhöhung nicht bei allen Friedel-Craftsschen Reaktionen auftritt.

Andererseits üben die Halogenide von Eisen und Aluminium ihre katalytische Wirkung nur in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren oder Alkylhalogeniden (oder Feuchtigkeitsspuren) aus, und daher ist der Mechanismus der Katalyse ziemlich kompliziert und zuweilen mit einer chemischen Verbindung der durch HCl oder H_2O aktivierten Halogenide mit den Olefinen oder Aromaten verknüpft. Nur in den Fällen, in denen keine Auflösung des Friedel-Crafts-Kontaktes im reagierenden Mittel stattfindet, kann die Bildung von festen Lösungen eine Wirkung auf die Wirksamkeit des oberflächlich aktivierten Kontaktes besitzen.

3. Chemische Verbindungen.

Es gibt katalytisch wirksame Stoffe, die sich bei Vermischung miteinander verbinden und Verbindungen liefern, die manchmal katalytisch wirksamer sind als die einzelnen Komponenten. Der Fall, wo eine der Komponenten in dem Katalysator zu einem kleineren Bruchteil vorhanden ist, als notwendig ist, um völlig mit der anderen Komponente verbunden zu werden, gehört in das nachfolgende Kapitel über heterogene Mischkontakte.

Wenn jedoch das Verhältnis der Bestandteile genau dem der Verbindung entspricht und sie sich völlig im verbundenen Zustand befinden, dann kann ein chemisch homogener Katalysator vorliegen. Eine solche bestimmte Verbindung können wir als einen „Einstoffkontakt" bezeichnen.

Wir haben jedoch schon bemerkt, daß man bei *Verbindungen*, die sich unter kleinen Variationen der freien Energie bilden, von *Mischkontakten* sprechen kann. Gemeint sind z. B. salzartige Verbindungen, wie Spinelle, intermetallische Verbindungen, die nur im festen Zustand existieren, Doppelsalze usw.

Es gibt auch Fälle von einfachen Salzen, die als Mischkontakte betrachtet werden können: Salze, in denen die katalytische Wirkung nur von dem basischen Anteil (Oxyd) oder nur von dem sauren (Anhydrid) ausgeübt wird und der andere Teil des Moleküls als Verstärker auftritt, wie z. B. gewisse Phosphate oder Sulfate, die als dehydratisierende Katalysatoren benutzt werden. Häufiger handelt es sich um Fälle von Wechselverstärkung, wo sowohl der basische als auch der saure Molekelteil im gleichen Sinne katalytisch wirksam sind. Ein

[1] G.-M. Schwab, A. Karatzas: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948), 1053.

[2] W. Gallay, G. S. Whitby: Canad. J. Res. **2** (1930), 31. — W. Riddel, C. R. Noller: J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 4365; **54** (1932), 290. — L. F. Martin, P. Pizzolato, L. S. McWaters: J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 2584.

typisches Beispiel liegt im leicht hydrolysierbaren Aluminiumsulfat und -phosphat vor, die dehydratisierend wirken.

In manchen Fällen findet man, daß basischer und saurer Bestandteil einer Verbindung keine analoge katalytische Wirkung besitzen und ihre Vereinigung dazu führt, daß die Wirkung der einen Komponente die der anderen überwiegt. So zersetzt sich Äthylalkohol an Manganoxyd vorwiegend in Aldehyd und Wasserstoff, während er an Manganphosphat Äthylen und Wasser gibt[1].

Eigentlich sind Katalysatoren dieser Art nur wenig studiert und auch selten angewandt worden. Wahrscheinlich kommt das davon, daß viele solcher Verbindungen wenig aktiv sind, weil man sie schwer in poröser und oberflächenreicher Form gewinnen kann. Sie würden jedoch ein gründlicheres Studium verdienen, weil sie wahrscheinlich trotz ihrer manchmal mäßigen Wirksamkeit Verstärkungserscheinungen zeigen. Wir haben schon auf S. 451 gesehen, daß SCHWAB und KARATZAS[2] bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Äthylchlorid an der Verbindung $BaMnCl_4$ gefunden haben, daß im Vergleich mit den beiden Einzelchloriden $BaCl_2$ und $MnCl_2$ eine synergetische Verstärkung vorliegt.

Es gibt jedoch vier Verbindungsklassen, die hinreichend untersucht sind: die Molybdate, die Chromite, die Aluminiumsilikate (Tone) und die Ionenaustauschharze.

In diesem Kapitel werden die Verbindungen, die sich bei den Katalysatoren vom Typ FRIEDEL-CRAFTS bilden, nicht behandelt (z. B. aus Metallhalogeniden und Halogenwasserstoffsäuren). Es handelt sich in diesen Fällen um Reaktionen, die nach ionischem Mechanismus ablaufen und bei denen bestimmte Ionentypen vorliegen, die sich im Verlaufe der Reaktion bilden und regenerieren und die als Katalysatoren wirken. Derartige Katalysatoren, speziell was den häufigen Fall der im reagierenden Medium löslichen Ionen betrifft, unterscheiden sich von den Katalysatortypen, die in dieser Abhandlung, die lediglich feste Katalysatoren berücksichtigt, betrachtet werden.

a) Molybdate.

Die Molybdate besitzen als selektive Oxydationskatalysatoren ein erhebliches praktisches Interesse[3].

Basische Eisenmolybdate haben eine außergewöhnliche Selektivität und erlauben, das Methanol fast quantitativ und mit mehr als 90% Ausbeute zu Formaldehyd zu oxydieren.

Es ist notwendig, mit einem Überschuß an Luft zu arbeiten und den Methanolgehalt des Methanol-Luft-Gemisches unter 7 Volumprozent in der Gasphase zu halten, um unterhalb der Explosionsgrenze zu bleiben.

Die verwandten Katalysatoren werden durch Fällung von Ammoniummolybdaten mit Eisensalzen erhalten.

Es ist interessant, zu beobachten, daß das Oxyd des Molybdäns wie auch die anderen Oxyde allein keine selektive katalytische Wirkung bei der Oxydation des Methanols unterhalb 300° C besitzen. Nur wenn gewisse Oxyde mit dem Oxyd des Molybdäns unter Bildung eines basischen Molybdats kombiniert werden, treten diese überraschenden katalytischen Eigenschaften auf.

---

[1] A. T. WILLIAMSSON, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 3270.
[2] G.-M. SCHWAB, A. KARATZAS: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948), 1053.
[3] Bakelite Corp., Canad. Pat. 323 665 (1932), 367 698 (1937), Du Pont de Nemours, Canad. Pat. 462 364 (1950).

b) Chromite.

Über die Chromite der zweiwertigen Metalle ist eine gewisse Zahl von Arbeiten durchgeführt worden. Meistens werden sie durch Zersetzung der Doppelchromate von Ammonium und dem zweiwertigen Metall dargestellt. Die Doppelchromate erhält man durch Fällung aus einem Salz des zweiwertigen Metalls mit Alkalichromat in ammoniakalischer Lösung. Zum Beispiel erhält man so das Kupferammoniumchromat, das sich dann nach folgender Reaktion zersetzt:

$$[Cu\,(NH_3)_2]\;(NH_4)_2\;(CrO_4)_2 = CuO \cdot Cr_2O_3 + N_2 + 2\,NH_3 + 4\,H_2O.$$

Das erhaltene Produkt ist röntgenamorph, aber gewöhnlich zeigen die chemischen Reaktionen, insbesondere die Größe der Löslichkeit in Säure oder Ammoniak, daß nicht eine Oxydmischung vorliegt, sondern eine echte chemische Verbindung.

Solche Chromite werden häufig für Hydrierungen verwendet, z. B. die des Kupfers, Nickels, Kobalts usw. Allerdings findet in solchen Fällen, wie wir später beim Kupferchromit besprechen werden (S. 569), eine zumindest partielle Reduktion des zweiwertigen Oxyds zum Metall statt, so daß man nicht mehr von einem reinen Chromit sprechen kann.

Demgegenüber soll jetzt die Verwendung solcher Verbindungen als Katalysatoren für *Oxydationsreaktionen*, insbesondere des Kohlenoxyds, besprochen werden. Solche Versuche sind von verschiedenen Forschern durchgeführt worden. Wir nennen: Lory[1], Lockwood und Frazer[2], Frazer und Albert[3], Ladisch und Frazer[4], Ladisch und Simon[5]. Meistens haben die Autoren ihre Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen hergestellt und unter verschiedenen Katalysebedingungen gearbeitet, jedoch scheint es, daß Kupferchromit einer der besten Katalysatoren ist. Lockwood und Frazer[2] haben auch noch andere Spinelle, nämlich Kobaltite, Ferrite und Aluminate untersucht.

c) Aluminiumsilikate.

Wie bekannt, bestehen Kaolin und Bentonit aus hydratisierten Aluminiumsilikaten. Sie zeigen starke dehydratisierende Wirkung, besonders wenn sie vorher bei 400÷500° calciniert wurden. Ihre Wirksamkeit wurde schon 1795 von Deimann[6] und seinen Mitarbeitern am Äthylalkohol beobachtet, und später von Senderens[7] gründlich studiert. Natürlich kann die Wirksamkeit stark von der Temperatur der vorherigen Entwässerung abhängen, wenn auch dieser Faktor noch nicht genau studiert worden ist. Turova-Pollak und Ziminova[8] fanden z. B., daß ein durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure aktivierter Bentonit die maximale Wirksamkeit für die Dehydratisierung von Amylalkohol dann zeigte, wenn er bei 450° entwässert wurde. Weil jedoch solche Katalysatoren auch noch während des Gebrauches sich weiter entwässern oder auch wieder aufwässern können und außerdem sich im Verlauf der Katalyse meistens mit kohligen Niederschlägen bedecken, die die Wirksamkeit herabsetzen, so können Untersuchungen über diesen Punkt nur schwer zu Ergebnissen führen, die mit Sicherheit zu deuten sind.

---

[1] E. C. Lory: J. physic. Chem. **37** (1933), 685.
[2] W. H. Lockwood, J. C. W. Frazer: J. physic. Chem. **38** (1934), 735.
[3] J. C. W. Frazer, C. G. Albert: J. physic. Chem. **40** (1936), 101.
[4] R. Ladisch, J. C. W. Frazer: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 3222.
[5] R. Ladisch, A. Simon: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 137.
[6] J. R. Deimann, van Troostwyk, Bondt, Louwrenbourgh: Crell's Chem. Ann. (2) **312** (1795), 438.
[7] J. B. Senderens: Bull. Soc. chim. France (4) **3** (1908), 633.
[8] M. B. Turova-Pollak, N. I. Ziminova: J. Chim. appl. URSS **19** (1946), 953.

Außer der dehydratisierenden Wirkung beobachtet man am Kaolin und noch mehr am Bentonit auch eine gewisse polymerisierende Wirkung, wenn man sie ohne vorhergehende Calcinierung anwendet. Das Aluminium- und das Siliciumoxyd, aus denen diese Verbindungen bestehen, haben nämlich außer der dehydratisierenden auch eine gewisse kondensierende Wirkung. Diese Wirkung ist jedoch ganz besonders und gegenüber den reinen Stoffen stark erhöht an *Bleicherden* zu beobachten (Gerbererde, Floridaerde, saure Japanerde usw.), die im allgemeinen aus sauren Aluminiumsilikaten vom Typus des Montmorillonits ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + m\ H_2O$) und Halloysits ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 2-4 H_2O) bestehen. Diese Mineralien selbst haben allerdings nur beschränkte dehydratisierende Wirkung[1].

Die kondensierende Wirkung ist schon 1912 von GURWITSCH[2] beobachtet und dann von vielen Autoren[3] studiert worden.

Außerdem zeigen manchmal die Bleicherden eine isomerisierende[4] und besondere kondensierende Wirkung[5]. Es ist besonders interessant zu beobachten, daß von Verbindungen nahezu gleicher chemischer Zusammensetzung, wie Kaolin und Bentonit, die eine eine ausgeprägte dehydratisierende und die andere hinwiederum eine stärkere kondensierende Wirkung hat. Es ist zu betonen, daß von den Komponenten SiO_2 und Al_2O_3 das Aluminiumoxyd stärker dehydratisiert als die Kieselsäure, während diese stärker kondensiert.

Dies steht wahrscheinlich in Beziehung mit der verschiedenartigen *Gitterstruktur* der beiden Stoffklassen. Abb. 33 stellt die Struktur der beiden Grundverbindungen dar; Kaolinit als Grundlage des Kaolins und Montmorillonit als Grundverbindung des Bentonits und der Bleicherden. Das Gitter dieser Verbindungen besteht aus Schichten, von denen jede Ebenen aus Tetraedern SiO_4^{4-} und Ebenen aus Oktaedern $AlO_n(OH)_{6-n}^{n-}$ enthält. Je nachdem, ob sich an der Außenseite der Schichten Siliciumebenen oder Aluminiumebenen befinden, wird die kondensierende oder die dehydratisierende Wirkung überwiegen. So ist z. B. im Kaolinit eine Seite der Schicht von Kieselsäure-Charakter und die andere Seite von Aluminiumoxyd-Charakter. Vor dem Gebrauch wird der Kaolin einer Erwärmung auf 400÷500° unterworfen, um die katalytische Wirksamkeit zu steigern. Hierbei verliert die Aluminiumoxydschicht das als Hydroxyd gebundene Wasser und verwandelt sich so in ein sehr aktives Aluminiumoxyd, das nun vorwiegend eine dehydratisierende katalytische Wirkung entfaltet. Dieser Katalysator wirkt nur in entwässerter Form.

Im Fall des Montmorillonits hingegen bestehen die Schichten aus zwei

---

[1] T. HANYU, T. YANAGIBASHI: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **37** (1934), 538B.

[2] L. GURWITSCH: Kolloid-Z. **11** (1912), 17.

[3] F. H. GAYER: Ind. Engng. Chem. **25** (1933), 1122. — S. W. LEBEDEW, G. G. KOBLIANSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 1432. — S. W. LEBEDEW, J. A. BORGMANN: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **5** (1935), 67. — S. W. LEBEDEW, I. WINOGRADOW WOLSHINSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. **60** (1928), 441. — S. W. LEBEDEW, S. M. ORLOW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **5** (1935), 65. — S. W. LEBEDEW, I. A. LIWSCHITZ: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **4** (1934), 13. — J. M. SLOBODIN: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **8** (1935), 35. — L. GUCHMANN, A. DEGTJERJEWA, A. NEGIJEW: Petroleum-Ind. Aserbaidshan **15** (1935), 60.

[4] L. GURWITSCH: Z. physik. Chem. **107** (1923), 235. — S. W. LEBEDEW, J. M. SLOBODIN: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **4** (1934), 23. — J. M. SLOBODIN: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **4** (1934), 778. — T. KUWATA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **32** (1929), 372B. — H. INONE: Bull. chem. Soc. Japan **1** (1926), 157.

[5] K. KOBAYASI, J. ABE: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **36** (1933), 42B. — T. KUWATA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **38** (1935), 505B. — H. INONE, K. ISHIMURA: Bull. chem. Soc. Japan **9** (1934), 431. — K. ISHIMURA: Bull. chem. Soc. Japan **9** (1934), 493, 521.

tetraedrischen Kieselsäureebenen, die eine oktaedrische Aluminiumoxydebene einschließen. Die letztere kommt also mit den reagierenden Stoffen gar nicht in direkte Berührung und kann auch keine katalytische Wirkung haben, so daß

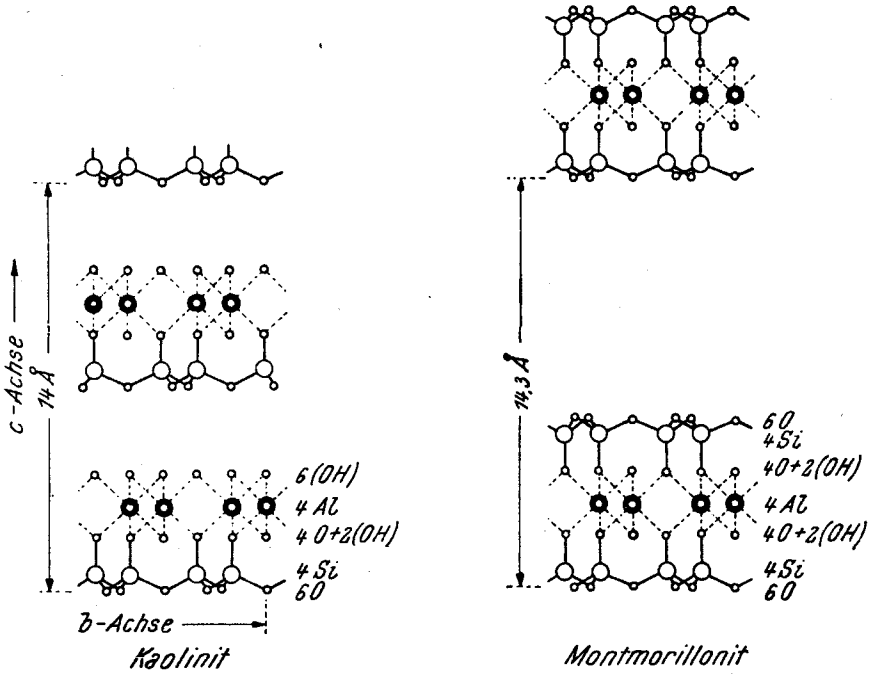


Abb. 33. Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von Kaolinit und Montmorillonit.

diese hauptsächlich den anderen Ebenen zukommt. Ein solcher Katalysator ist also im wesentlichen von kondensierender Wirkung.

Es ist indessen auch der sehr wichtige Faktor der *Beimengungen* zu beachten, die diese Stoffe begleiten und ganz besonderen Einfluß auf ihre katalytischen Eigenschaften haben. Inone und Ishimura[1] haben nämlich in ihren interessanten Versuchen über die Umwandlung von Naphthalin in β-β'-Dinaphthyl an saurer Japanerde beobachtet, daß die katalytische Wirkung bei Zunahme des Verhältnisses $Al_2O_3 : SiO_2$ ansteigt und bei Zunahme des Verhältnisses $CaO : SiO_2$ und $K_2O : SiO_2$ abfällt, während die Verhältnisse Glühverlust : SiO_2, $Fe_2O_3 : SiO_2$ und $MgO : SiO_2$ ohne Einfluß sind. Das Studium künstlicher Mischungen von Kieselsäure- und Aluminiumoxyd ergibt ein Maximum an katalytischer Wirkung bei der Zusammensetzung 35% Al_2O_3 + 65% SiO_2 ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$). Dies zeigt die Bedeutung des Aluminium-Siliciumverhältnisses in der sauren Erde. Wenn man der Japanerde, die kolloidale Kieselsäure enthält, kolloidales Aluminiumoxyd zusetzt, so bekommt man tatsächlich eine Zunahme der katalytischen Wirkung, während ein Zusatz von kolloidaler Kieselsäure die Wirksamkeit herabsetzt. Ein Zusatz von Hydroxyden der Alkalien oder Erdalkalien vergiftet den Katalysator so stark, daß schon mit 5% NaOH keinerlei Dinaphthylbildung mehr eintritt. Der Einfluß von KOH ist noch stärker. Eine Behandlung mit Salzsäure stellt jedoch die anfängliche Wirksamkeit wieder her. Bei Versuchen mit Bentonit, Kaolin, zwei Proben von Ton, Diatomeenerde und Bauxit fanden die Autoren ganz die gleichen Resultate für das Verhältnis von Silicium, Aluminium, Calcium usw. wie oben angegeben. Versuche jedoch, SiO_2-Al_2O_3 durch

[1] H. Inone, K. Ishimura: Bull. chem. Soc. Japan 9 (1934), 431.

TiO_2-Al_2O_3 zu ersetzen, sowie Kombinationen TiO_2-Al_2O_3 und SiO_2-La_2O_3 ergaben keinerlei katalytische Wirksamkeit.

Außerdem scheint es, daß auf die Wirksamkeit solcher Erden, wenigstens für die betrachtete Reaktion, auch das vom Katalysator adsorbierte *Wasser* von beachtlichem Einfluß ist, mehr als das chemisch gebundene Wasser[1].

In den letzten Fällen stehen wir aber eigentlich vor richtigen Mischkontakten, in denen der Verstärkerwirkung auch noch eine besondere Spezifität überlagert ist, die von nichts anderem herrührt, als von Zusammensetzungs- und Strukturunterschieden sowie vom Zusatz kleiner Mengen fremder Stoffe.

Broughton[2] hat auch versucht, die katalytische Wirksamkeit von Bentonit dadurch zu verändern, daß er ihn durch Elektrodialyse seiner austauschbaren Metallkationen beraubte und sie durch Na, Ca, Fe oder Cu ersetzte. Diese Metallbentonite zeigen für die von ihm studierten Reaktionen (Hydroperoxydzersetzung, Pinenpolymerisation, thermische Isopropylalkoholzersetzung) beträchtliche Unterschiede je nach dem adsorbierten Ion.

Die wichtigste Anwendung des Tons und vor allem des montmorillonitischen Tons ist jedoch die als *Krackkatalysator*. Wenn sie auch von den synthetischen Katalysatoren, die wir später besprechen werden (s. Oxydgemische, S. 607), übertroffen werden, so ist doch ihre Anwendbarkeit weitgehend untersucht worden. Wir werden es uns natürlich ersparen, alle die Beschreibungen praktisch gerichteter Versuche aufzuführen, die hauptsächlich die Erdölindustrie interessieren, und werden nur Versuche ins Auge fassen, die angestellt wurden, um die Wirksamkeit des Katalysators zu verbessern.

Wie man bei den synthetischen Katalysatoren noch besser sehen wird, ist gefunden worden, daß für den Mechanismus der Krackung und die Wirksamkeit der Katalysatoren die Anwesenheit von *Wasserstoffionen* in diesen von beträchtlicher Bedeutung ist. Deshalb hat der Ton, wie er ist, eine schlechte katalytische Wirkung in dem Sinne, daß er Kohlenwasserstoffe nur bei hohen Temperaturen zersetzen kann, ohne die Krackreaktionen in Richtung auf die erwünschten Verbindungen zu lenken, die dem erzeugten Benzin eine hohe Oktanzahl erteilen. Insbesondere fehlt, oder ist doch sehr gering, die isomerisierende Wirkung, die bei den modernen Krackverfahren so wichtig ist. Schon Bitepazh[3] hatte bemerkt, daß eine Beziehung zwischen der katalytischen Aktivität und der Austauschkapazität eines aktivierten und calcinierten Tons besteht. Später wurde die Bedeutung der Acidität eines Tons für seine katalytische Wirkung von Thomas, Hickey und Stecker[4] bestätigt, die Tone in verschiedener Weise durch Behandlung mit Säuren aktiviert haben, und von Grenall[5], der Ton bei verschiedenen Temperaturen entwässerte. Alle diese Forscher finden eine recht regelmäßige Zunahme der Wirksamkeit als Funktion der Acidität des Kontakts (Abb. 34). Aus ihren Versuchen geht auch hervor, daß die Acidität von verschiedenen Faktoren abhängt.

Was die Aktivierung durch Säuren betrifft, so haben Thomas, Hickey und Stecker[4] gefunden, daß die Behandlung eines montmorillonitischen Tons mit kalter Säure nur die austauschbaren Ionen entfernt und so nur zu einer begrenzten Zunahme der katalytischen Wirksamkeit führt. Die Behandlung mit heißer Säure hingegen entfernt auch einen Teil des gittergebundenen Aluminiums.

---

[1] K. Ishimura: Bull. chem. Soc. Japan 9 (1934), 493, 521.
[2] G. Broughton: J. physic. Chem. 44 (1940), 180.
[3] Yu. A. Bitepazh: J. allg. Chem. URSS 17 (1947), 199.
[4] C. L. Thomas, J. Hickey, G. Stecker: Ind. Engng. Chem. 42 (1950), 866.
[5] A. Grenall: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 1485.

aus dem Montmorillonit und steigert im Laufe dieser Entfernung die katalytische Wirksamkeit bis zu einem Maximum (Abb. 35).

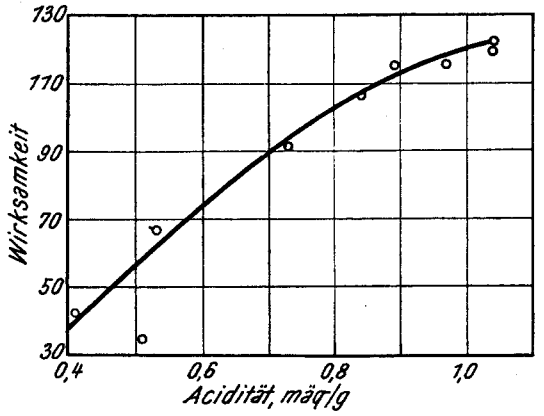


Abb. 34. Beziehung zwischen katalytischer Wirksamkeit und Acidität von aktiviertem Ton. (Nach THOMAS, HICKEY und STECKER.)

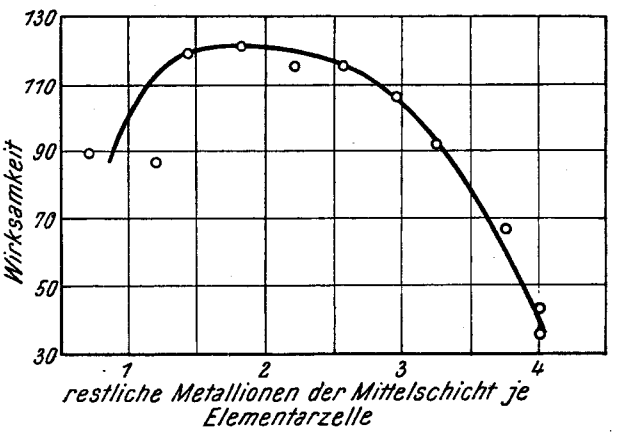


Abb. 35. Wirksamkeitsänderung von Ton bei Entfernung von Al-Atomen. (Nach THOMAS, HICKEY und STECKER.)

Man kann jedoch nicht jeden Ton durch Säureaktivierung in einen guten Katalysator verwandeln. MILLS, HOLMES und CORNELIUS[1] haben gefunden, daß gewisse Typen nicht für katalytische Zwecke aktivierbar sind. Nach ihnen nimmt während des Säureangriffs sowohl die Oberfläche als auch die katalytische Wirksamkeit zu. Während aber die Wirksamkeit ein Maximum erreicht, wenn etwa ein Fünftel des Aluminiums entfernt ist, steigt die Oberfläche weiter, bis nur noch das Kieselgerüst des Tons übrig bleibt.

Auch nach TEICHNER[2] führt die Säureaktivierung zu einer Oberflächenvergrößerung. Nach ihm sollen sich durch die Entfernung von Al und OH aus dem Ton Poren von etwa 10 Å Halbmesser bilden. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß GLAESER[3] bemerkt hat, daß röntgenographisch

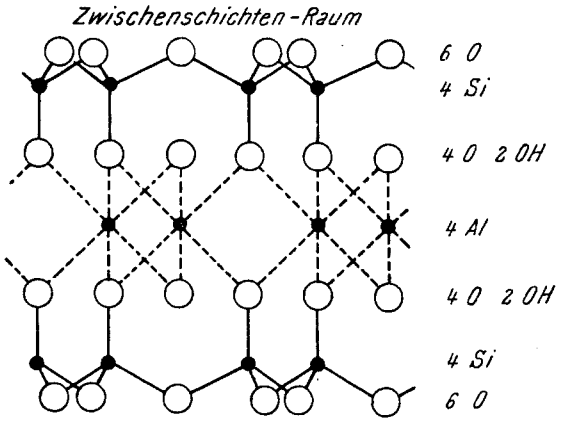


Abb. 36. Idealisierte Struktur des Montmorillonits. (Nach THOMAS, HICKEY und STECKER.)

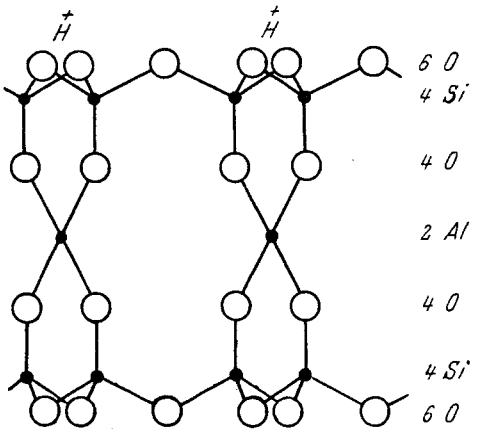


Abb. 37. Gedachte Struktur des Montmorillonits nach Säureaktivierung. (Nach THOMAS, HICKEY und STECKER.)

die Montmorillonitstruktur erst verschwindet, wenn durch die Säure 80% des gesamten Al + Mg + Fe (diese Ionen bilden die mittlere Schicht im Gitter) entfernt worden sind. Hiermit würde die später zu erwähnende Tatsache in

[1] G. A. MILLS, J. HOLMES, E. B. CORNELIUS: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 1170.
[2] S. TEICHNER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227** (1948), 392, 427.
[3] R. GLAESER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **222** (1946), 1241.

Übereinstimmung stehen, daß die aktivierten und gut katalysierenden Tone bei der Röntgenuntersuchung noch die Montmorillonitstruktur besitzen.

Was die Deutung der Aktivierung angeht, so behaupten THOMAS und Mitarbeiter[1], daß bei der Behandlung der idealisierten Montmorillonitstruktur der Abb. 36 mit warmer Säure Aluminiumatome austreten und ein Übergang zur der gedachten Struktur der Abb. 37 eintritt. Dann würden die übriggebliebenen Aluminiumatome an Stelle ihrer oktaedrischen Koordination eine tetraedrische annehmen. In einer solchen Struktur müssen sie ein Elektron aufnehmen, und deshalb muß zur Neutralisation der Ladung ein H^+ an das Gitter angelagert werden.

Auch MILLS und Mitarbeiter[2] sind der Ansicht, daß die saure Natur dieser Produkte mit dem Auftreten tetraedrisch koordinierter Aluminiumatome zusammenhängt; demgegenüber behaupten sie aber, daß die katalytische Wirkung eines Tons an Aluminiumatome geknüpft sei, die Silicium im Gitter ersetzen. Der Befund, daß einige Tone auch nach der Säurebehandlung schlechte Katalysatoren sind, kommt dann von der Abwesenheit solcher Aluminiumatome.

Was den Einfluß der *Entwässerung* betrifft, so hat GRENALL ihn sowohl durch röntgenographische Strukturuntersuchung[3] verfolgt, wie auch durch Titration der meßbaren Acidität mit Alkali in Gegenwart von NaCl[4] (Abb. 38). Er hat beobachtet, daß mit steigender Entwässerungstemperatur die Montmorillonitlinien allmählich an Intensität verlieren, insbesondere zwischen 550° und 800° C, und bei 850° ganz verschwinden. Bei noch höheren Temperaturen (1000°) erscheinen die Linien von Quarz und Sillimanit sowie andere, die von Verunreinigungen kommen. In dem Maße, wie die Montmorillonitlinien verschwinden, vermindern sich auch die katalytische Wirkung und die Acidität des Kontakts, bis sie null werden, wenn die Linien ganz verschwunden sind.

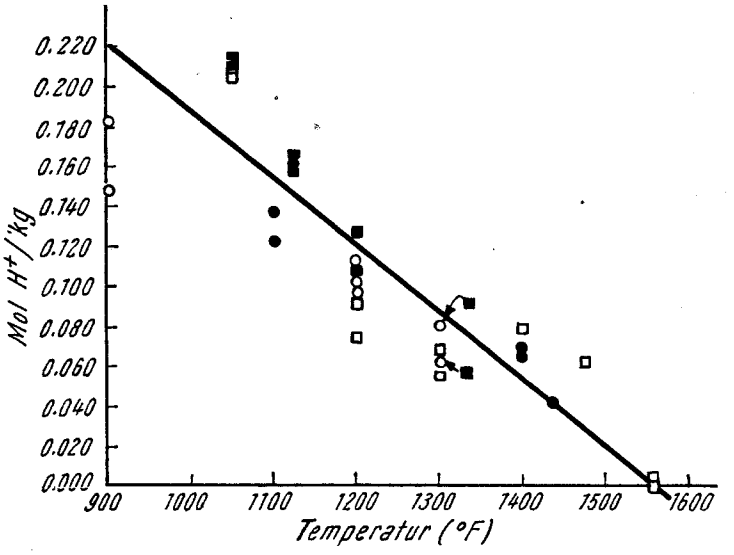


Abb. 38. Abnahme der Acidität von Tonen beim Erhitzen. (Nach GRENALL.)

Analoge Ergebnisse haben auch MIZUNO und KUSABA[5] erhalten. Sie finden einen plötzlichen Abfall der katalytischen Aktivität um 700°, während gleichzeitig die Dichte und die mechanische Festigkeit der Tonkörper zunehmen. Nach ihnen soll die Erhitzungskurve des aktivierten Tons drei Entwässerungsstadien anzeigen, ein erstes bei 200÷300°, ein zweites bei 450° und ein drittes bei 600÷700°. Die beiden ersten Entwässerungen sollen reversibel sein, die dritte nicht. Dies soll nach den Verfassern die beobachtete Möglichkeit erklären, die

[1] C. L. THOMAS, J. HICKEY, G. STECKER: Ind. Engng. Chem. **42** (1950), 866.
[2] G. A. MILLS, J. HOLMES, E. B. CORNELIUS: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 1170.
[3] A. GRENALL: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 2148.
[4] A. GRENALL: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 1485.
[5] S. MIZUNO, I. KUSABA: Bull. Tokyo Inst. Technol. **13** (1948), 89.

unter 600° entwässerten Tone durch Behandlung mit Dampf wieder zu aktivieren. Unter diesen Bedingungen soll wieder Wasser aufgenommen werden unter Bildung von Hydroxylionen und von den für die katalytische Wirkung notwendigen H^+-Ionen.

GRENALL hat auch gefunden, daß oberhalb $550 \div 600°$ die Anwesenheit von *Wasserdampf* in der Atmosphäre, in der der Ton entwässert wird, eine Desaktivierung begünstigt, und zwar um so mehr, je höher die Dampfkonzentration ist. Die Erscheinung ist auch von einer Intensitätsverminderung der Montmorillonitlinien im Röntgendiagramm und von einer Abnahme des Gehalts an H^+-Ionen in dem Entwässerungsprodukt begleitet[1]. Der Autor behauptet, daß dies von der Bildung von H_3O^+-Ionen an der Oberfläche des Montmorillonits herrührt, die leichter mit anderen Ionen, wie H^+, O^{--} oder OH^-, reagieren können, wobei Wasser entsteht und daher Wasserstoffionen verschwinden.

Endlich haben TEICHNER[2] sowie LONGUET-ESCARD[3] die Oberflächen von aktiviertem und entwässertem Montmorillonit mittels Gasadsorption gemessen. TEICHNER fand, daß eine Erwärmung auf 180° die Kontaktoberfläche vergrößert, während Erhitzen auf 450° sie leicht vermindert. Der bei 450° entwässerte Katalysator vergrößert jedoch bei der Wasseraufnahme seine Oberfläche wieder, und wenn er sich bei 20° oder bei 180° stabilisiert hat, nimmt er wieder die Oberfläche an, die er bei diesen Temperaturen vor der Entwässerung hatte. Demnach wäre die von den oben erwähnten japanischen Autoren beobachtete reversible Entwässerung auch von reversiblen Veränderungen der Kontaktoberfläche begleitet. Nach LONGUET-ESCARD soll bei Produkten, die bei 300° entwässert sind, ein Maximum der Oberfläche liegen.

Von MILLS und HINDIN[4] ist die Wirksamkeit dieser Katalysatoren auch mit ihrer Fähigkeit in Beziehung gesetzt worden, Sauerstoffatome mit H_2O^{18} auszutauschen. Die Verfasser beobachten einen raschen anfänglichen Austausch, den sie einem Übergang von Hydroxyl zwischen (SiOH) und (HOH) zuschreiben, und einen langsameren bei 100°, den sie einer Hydrolyse von Bindungen Si-O-Si unter Bildung von Si-OH-Gruppen zuordnen. Auch sie finden, daß die erwähnten Austauschvorgänge an nichtaktivierten Tonen nicht auftreten, wohl aber an aktivierten und vor allem an künstlichen Mischungen SiO_2-Al_2O_3. Sie meinen, dies stehe in Beziehung mit der aktiven Oberfläche des Kontakts und mit der Möglichkeit der Al^{+++}-Ionen von der Sechserkoordination zur Viererkoordination überzugehen, ein Übergang, der, wie gesagt, auch nach anderen Autoren für die Aktivität solcher Kontakte notwendige Bedingung sein soll.

d) Ionenaustauscher.

Endlich gehören zu den chemischen Verbindungen, die als Katalysatoren benutzt werden, auch die *Ionenaustauscher*, die man in jüngster Zeit zur Beschleunigung von Veresterungen, Verseifungen und Zuckerinversion benutzt hat. Wir haben es hier mit im Reaktionsmedium unlöslichen Makromolekeln mit zahlreichen sauren Gruppen (-SO_3H, -COOH, -OH) zu tun, die katalytisch wirken, indem sie H^+-Ionen bilden. Solche Harze wurden von SUSSMAN[5], MARIANI[6] und von BODAMER und KUNIN[7] bei der Zuckerinversion verwandt,

---

[1] A. GRENALL: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 2148; **41** (1949), 1485.
[2] S. TEICHNER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227** (1948), 392, 427.
[3] J. LONGUET-ESCARD: J. Chim. physique **47** (1950), 113.
[4] G. A. MILLS, S. G. HINDIN: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5549.
[5] S. SUSSMAN: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 1228.
[6] E. MARIANI: Ann. Chim. appl. **39** (1949), 717; **40** (1950), 500.
[7] G. BODAMER, R. KUNIN: Ind. Engng. Chem. **43** (1951), 1082.

von LEVESQUE und CRAIG[1] bei der Veresterung von Ölsäure mit Butanol, von THOMAS und DAVIES[2], von HASKELL und HAMMETT[3] und von MARIANI[4] bei der Esterverseifung, und von JENNY[5] bei der Mutarotation der Glukose. Sie sind auch in großem Stil in Deutschland für Veresterungsreaktionen verwandt worden[6]. Diese Katalysatoren werden hier abgehandelt, obwohl man sie als Verbindungen einer sauren Komponente (die schon von sich aus als Katalysator wirken kann) mit einer Substanz, die als Träger wirkt, also als mit einem Träger chemisch verbundene Katalysatoren betrachten kann.

Offenbar sollte der Mechanismus der katalytischen Wirkung dieser Kunstharze sich nicht unterscheiden von dem löslicher Säuren bei der homogenen Katalyse der untersuchten Reaktionen. Tatsächlich haben MARIANI[7] und nach ihm auch andere der erwähnten Autoren gefunden, daß der bestimmende Faktor in der Kinetik der Katalyse die *Diffusion* der Flüssigkeiten in das *Innere* der Harze selbst ist. Allerdings scheint dies nach LEVESQUE und CRAIG[1] nur für Reaktionen zwischen kleinen Molekeln zu gelten, die leicht ins Innere der Harzkörner eindringen können.

Die interessanteste Tatsache ist aber die von HASKELL und HAMMETT[3] sowie BODAMER und KUNIN[8] beobachtete, daß bei der heterogenen Katalyse der studierten Hydrolysereaktionen mit Ionenaustauscherharzen die *Aktivierungsenergie* kleiner ist als bei homogener Katalyse mit löslichen Säuren. Das kann daher kommen, daß die gemessene Aktivierungsenergie nicht die der katalytischen Reaktion ist, sondern in Wahrheit die des Diffusionsvorgangs in der festen Phase. Dieser ist ja für die Kinetik dieser Reaktionen hauptsächlich bestimmend und besitzt, wie bekannt, einen kleinen Temperaturkoeffizienten.

Nach BODAMER und KUNIN[8] ist es auch möglich, daß die verminderte Aktivierungsenergie daher kommt, daß in den Harzen lokal eine sehr starke Säurekonzentration herrscht, oder auch daher, daß Adsorptionserscheinungen zwischen dem Harz und den reaktionsteilnehmenden Molekeln ins Spiel kommen. Die gleiche Hypothese ist auch von MARIANI[9] sowie von HASKELL und HAMMETT[3] geäußert worden. Über diese Fragen kann vielleicht ein Studium von Harzen verschiedener Art und daher auch verschiedener Adsorptionseigenschaften für die Reaktionsprodukte und von nicht diffundierenden großen Molekeln Aufklärung bringen.

B. Heterogene Mischkontakte.

1. Metallkatalysatoren.

Metalle sind im wesentlichen Katalysatoren der Hydrierung und Dehydrierung. Nur einige (Cu, Ag, Pt) können auch als Oxydationskatalysatoren gebraucht werden. Es ist bekannt, daß reine Metalle wegen ihrer außerordentlichen Neigung zur Rekristallisation im allgemeinen keine große Wirksamkeit bzw.

---

[1] C. L. LEVESQUE, A. M. CRAIG: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 96.
[2] G. G. THOMAS, C. W. DAVIES: Nature **159** (1947), 372.
[3] V. C. HASKELL, L. L. HAMMETT: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 1284.
[4] E. MARIANI: Ann. Chim. appl. **39** (1949), 717.
[5] H. JENNY: Colloid Sci. **1** (1946), 33.
[6] F. I. A. T. Reports, PB 42802/1946.
[7] E. MARIANI: Ann. Chim. appl. **39** (1949) 717; **40** (1950) 500.
[8] G. BODAMER, R. KUNIN: Ind. Engng. Chem. **43** (1951), 1082.
[9] E. MARIANI: Ann. Chim. appl. **40** (1950), 500.

Lebensdauer besitzen. Deshalb werden die Metallkatalysatoren häufig unter Zusatz von Metalloxyden als Verstärker dargestellt; die allgemeinen Methoden hierfür sind in einem früheren Abschnitt (S. 476) beschrieben worden.

Es gibt Fälle, wo das Oxyd des Katalysatormetalls selbst als Verstärker wirken kann. Die Versuche von Ipatieff[1] über Nickeloxyd als Hydrierkontakt und die ganze lange Diskussion über die Wirkung der hypothetischen Nickelsuboxyde als Hydrierkontakte[2] haben bewiesen, daß das nicht völlig reduzierte Nickeloxyd aktiver ist als das durchreduzierte (s. a. Nickel auf Kieselgur S. 673). Offensichtlich ist dies auf eine Verstärkerwirkung seitens des Oxyds in feiner Verteilung im Metall zurückzuführen. Yamaguti[3] findet z. B. die höchste Wirksamkeit, wenn NiO etwa zu 80 % reduziert ist. Es handelt sich aber offensichtlich um instabile Katalysatoren, denn während des Gebrauchs, wenn die Hydrierung jenseits einer gewissen Temperatur (200°) durchgeführt wird, setzt das Oxyd seine Reduktion langsam fort.

Es ist eine interessante Tatsache, daß mit Verstärkern nur die unedlen Metalle (Ni, Co, Fe, Cu) und nicht die Edelmetalle (Pt, Os, Pd) verwendet werden, welch letztere umgekehrt häufig auf Trägern zur Anwendung kommen. In derselben Richtung liegt die Tatsache, daß die ersteren wegen ihrer kleineren katalytischen Wirksamkeit nur bei hohen Temperaturen verwendbar sind und deshalb einen Verstärker brauchen, der sie alterungsbeständig macht. Die Edelmetalle werden nur bei tiefer Temperatur benutzt und sind wegen ihres hohen Schmelzpunkts schon für sich allein viel alterungsbeständiger. Hingegen ist es bei ihnen gut, einen Träger zu benutzen, der sie auf ein großes Volumen verteilt.

Trotzdem hat man auch eine Aktivierung z. B. des Osmiums mit seltenen Erdoxyden (Zr_2O_3, Ce_2O_3) versucht, und immerhin mit positivem Ergebnis[4].

Eines der am meisten untersuchten Metalle ist das *Nickel*, und bei ihm hat der Verstärker in vielen Fällen nicht nur die Aufgabe, die katalytische Wirksamkeit zu erhöhen, sondern auch die, ein teures Metall mit einem billigeren Oxyd zu verdünnen. In der Praxis kann es daher empfehlenswert sein, die katalytische Wirksamkeit nicht auf das angewandte Katalysatorvolumen zu beziehen, sondern auf das Gewicht des darin enthaltenen *Metalls*.

Betrachten wir z. B. die alten Versuche von Medsforth[5] über die Methansynthese aus $CO + 3\,H_2$ und nehmen wir die Katalysatoren aus Nickel- und Aluminiumoxyd oder anderen Oxyden. Die größte Wirksamkeit wird bei einem Katalysator mit nur kleinem Mengenverstärker (15 % Al_2O_3, 4 % Ce_2O_3, 12 % ThO_2 usw.) gefunden, wie Tabelle 34 zeigt.

Interessant ist, daß die größten Wirkungssteigerungen bei kleinen Verstärkermengen liegen; 0,5 % Ceroxyd vergrößern die Wirksamkeit des Nickels zehnmal. Diese Wirksamkeit wird noch einmal verdoppelt, wenn der Cergehalt auf 4 % steigt. Dann bleibt sie praktisch unveränderlich oder fällt langsam (auf die Raumeinheit des Katalysators bezogen), wenn der Ceroxydgehalt noch weiter zunimmt. Wir bringen eine Tabelle der Daten von Medsforth[5] (Tabelle 34).

Man sieht daraus deutlich den günstigen Einfluß der Verstärker von hohem Schmelzpunkt (ThO_2, Ce_2O_3, BeO, Al_2O_3) und die viel kleinere Wirkung der-

---

[1] W. Ipatieff: J. russ. physik.-chem. Ges. **38** (1906), 75; **39** (1907), 81; Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 1270.

[2] C. Ellis: Hydrogenation of Organic Substances, 3. Ausg., S. 51. New York, 1930.

[3] B. Yamaguti: Bull. chem. Soc. Japan **2** (1927), 289.

[4] W. S. Ssadikow, P. I. Astrachanzew: J. russ. physik.-chem. Ges. **62** (1930), 2071.

[5] S. Medsforth: J. chem. Soc. (London) **123** (1923), 1452.

jenigen mit niedrigem Schmelzpunkt (Mo_2O_3, V_2O_3), die wir schon im vorigen Kapitel erwähnt haben.

Häufig hat die Anwesenheit nicht reduzierbarer basischer Oxyde, z. B. des Calciums, Magnesiums oder der Alkalien, in Metallkatalysatoren einen kom-

Tabelle 34. *Synthese von CH_4 aus $CO + 3\,H_2$ an verstärktem Nickel.* (Nach MEDSFORTH.) Maximale Strömungsgeschwindigkeit (cm³/min) für quantitativen Umsatz. (1 g Bimsstein + 0,1 g Ni + Verstärker.)

Prozent Verstärker bezogen auf Nickel	Maximalgeschwindigkeit mit folgenden Verstärkern					
	Ce_2O_3	ThO_2	BeO	Al_2O_3	Mo_2O_3	V_2O_3
0,5	300	60	32	75	32	32
1	540	320	35	200	40	54
2	560	420	—	260	—	60
3	590	—	—	—	—	—
4	*620*	—	—	—	—	—
5	610	480	160	320	80	95
6	—	—	—	—	—	120
7	600	—	—	—	—	*140*
8	—	590	—	—	—	120
10	600	*600*	290	450	200	110
12	—	*600*	—	470	*220*	—
15	580	*600*	—	*500*	190	—
16	—	—	—	490	—	—
18	—	—	540	—	—	—
20	560	—	*580*	460	—	—
23	—	—	560	—	—	—
50	470	570	420	380	110	24
100	—	530	280	—	—	—
200	380	470	—	—	—	—
400	—	350	—	—	—	—

plizierten Einfluß, der sich nicht auf die Aktivierung des Metalls für die studierte Reaktion beschränkt. Zum Beispiel wirken solche basischen Oxyde als Verstärker für die Konversion von Kohlenoxyd mit Wasserdampf und verhindern auch die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff bei Dampfmangel. Sie wirken also als positive Verstärker für die Wassergaskonversion

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

aber als „negative Verstärker" für die Zersetzung von Kohlenoxyd nach

$$2\,CO = C + CO_2.$$

Entsprechende Ergebnisse liegen für die Konversion von Methan mit Wasserdampf an mit Aluminiumoxyd verstärkten Nickelkatalysatoren vor. Nach TAKENAKA[1] soll bei Zusatz von 0,01 bis 0,02 Mol K_2CO_3 pro Mol Nickel schon bei 650° eine fast vollständige Konversion des Methans eintreten. Hier handelt es sich um Oberflächenverstärker, auf die wir im Kap. II B 4 a, S. 626ff., zurückkommen.

Auch SCHENCK, KURZEN und WESSELKOCK[2] fanden bei der Methanspaltung mit Katalysatoren aus Eisen und anderen Metallen mit MgO als Verstärker,

[1] Y. TAKENAKA: J. Fuel Soc. Japan **12** (1932), 57.
[2] R. SCHENCK, F. KURZEN, H. WESSELKOCK: Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 273.

daß dessen Anwesenheit die Bildung von Metallkarbiden der Formel Me_mC_n verhindert ($m>n$).

Diese Sonderwirkung der stark basischen Verstärker und einige Wechselverstärkungen, bei denen man Verstärker mit eigener Hydrierwirkung (ZnO usw.) benutzt, sind Ausnahmen. Meistenteils haben die den Metallen als Verstärker zugesetzten Oxyde keine eigene Wirkung (Al_2O_3, SiO_2 usw.) oder nur eine zu vernachlässigende (MgO, Cr_2O_3), besonders wenn bei nicht zu hoher Temperatur gearbeitet wird. In den meisten Fällen kann man ihnen daher nicht die Wirkung von Wechselverstärkern zuschreiben, sondern nur eine strukturelle Verstärkung.

Es gibt in der Literatur nur wenige vergleichende Angaben über die spezifische Einwirkung der verschiedenen Metalloxyde auf ein bestimmtes Metall, und auch diese beschränken sich meistens auf nickelhaltige Katalysatoren. Wenn auch eine ganz große Zahl von Katalysatoren aus Nickel und Oxyden beschrieben ist, so sind doch die Versuchsdaten meistens nicht vergleichbar und daher ist es nicht möglich, quantitativ vergleichbare Schlüsse zu ziehen. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, für jedes in Betracht kommende Metall die experimentellen Daten zusammenzustellen. Von den mit Verstärkern benutzten Metallen sind, außer dem schon erwähnten Osmium, studiert worden: Fe, Co, Ni, Cu, Ag und Cd.

Von ihnen wieder sind Silber und Cadmium ganz wenig benutzt worden. *Silber*, mit kleinen Mengen Sm_2O_3 verstärkt, ist für die Oxydation von Äthylalkohol zu Aldehyd erprobt worden[1], und mit Cr_2O_3 und Sm_2O_3 für die Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd[2]. *Cadmium* ist als Chromit, Molybdat, Vanadat und Wolframat (die jedoch während der Reaktion zu einer Mischung von Cadmium mit niederen Oxyden von Cr, Mo, V und W reduziert werden) von KOMORI[3] für die Hydrierung von Fettsäuren zu Alkoholen benutzt worden.

a) Nickelkatalysatoren.

Nickel enthaltende Katalysatoren wurden für Hydrierungen gründlich untersucht, besonders in der organischen Chemie.

Im allgemeinen werden Nickelkatalysatoren in Anwesenheit von Verstärkern oder Trägern aus Metalloxyd hergestellt. Hauptsächlich bevorzugt man die Verwendung von Verstärkern für Katalysen in der Gasphase und von Trägern für Reaktionen, bei denen Flüssigkeiten teilnehmen, wenn auch häufig beide Typen für Reaktionen in flüssiger und gasförmiger Phase benutzt werden.

Verschiedene Autoren haben einen Vergleich der Wirkung verschiedener Verstärker durchgeführt. Während man nun findet, daß Oxyde mit hohem Schmelzpunkt (der Seltenen Erden, des Thoriums, Zirkons und der Erdalkalien) immer ohne Ausnahme Nickelkatalysatoren verstärken, so gilt dies nicht immer für solche mit tieferem Schmelzpunkt, die denn auch ziemlich selten als Verstärker für Nickel angegeben werden.

Man beobachtet ferner interessanterweise, daß die Oxyde mit den höchsten Schmelzpunkten, die für sich allein keinerlei katalytische Wirkung auf Hydrierungen ausüben, ausgezeichnete Verstärker des Nickels sind, während dies ganz selten (in Anwesenheit der ersteren) für gewisse Metalle oder leicht reduzierbare Oxyde gilt, die für sich schon Hydrierkatalysatoren sind. Dies bedeutet wahrscheinlich, daß im allgemeinen eine *strukturelle Verstärkung* wirksamer ist als

[1] J. A. PATTERSON, A. R. DAY: Ind. Engng. Chem. **26** (1934), 1276.
[2] F. L. W. MCKIM, A. CAMBRON: Canad. J. Res. **27 B** (1949), 813.
[3] S. KOMORI: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **42** (1939), 246B; Suppl. **43** (1940), 34B.

eine Wechselverstärkung in Abwesenheit der ersteren. Die Fähigkeit, besondere Aktivzentren zu erzeugen, bleibt eben nutzlos, wenn man nicht die Möglichkeit hat, sie auch zu konservieren.

So erklärt es sich, daß nach JULIARD und HERBO[1] bei der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol bei 300° und bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan folgende Oxyde gute Verstärker sind: Aluminium, Chrom, Zirkon, Thorium, Beryllium und auch Zink und Magnesium. In ihrer Anwesenheit treten Wirksamkeiten bis zum Vierfachen der des reinen Nickels auf (Abb. 39). Dagegen sinkt die Wirksamkeit des Nickels in Anwesenheit von Oxyden des Eisens, Kupfers, Cadmiums und Kobalts, also solcher Metalle, die an sich schon eine gewisse katalytische Hydrierwirkung haben sollten.

Dies geht noch klarer aus einer Betrachtung der Ergebnisse von MEDSFORTH[2] und von BRÜCKNER und JACOBUS[3] hervor, die die Bildung von Methan nach

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

gemessen haben (Tabellen 35 und 36). Da diese bei höherer Temperatur arbei-

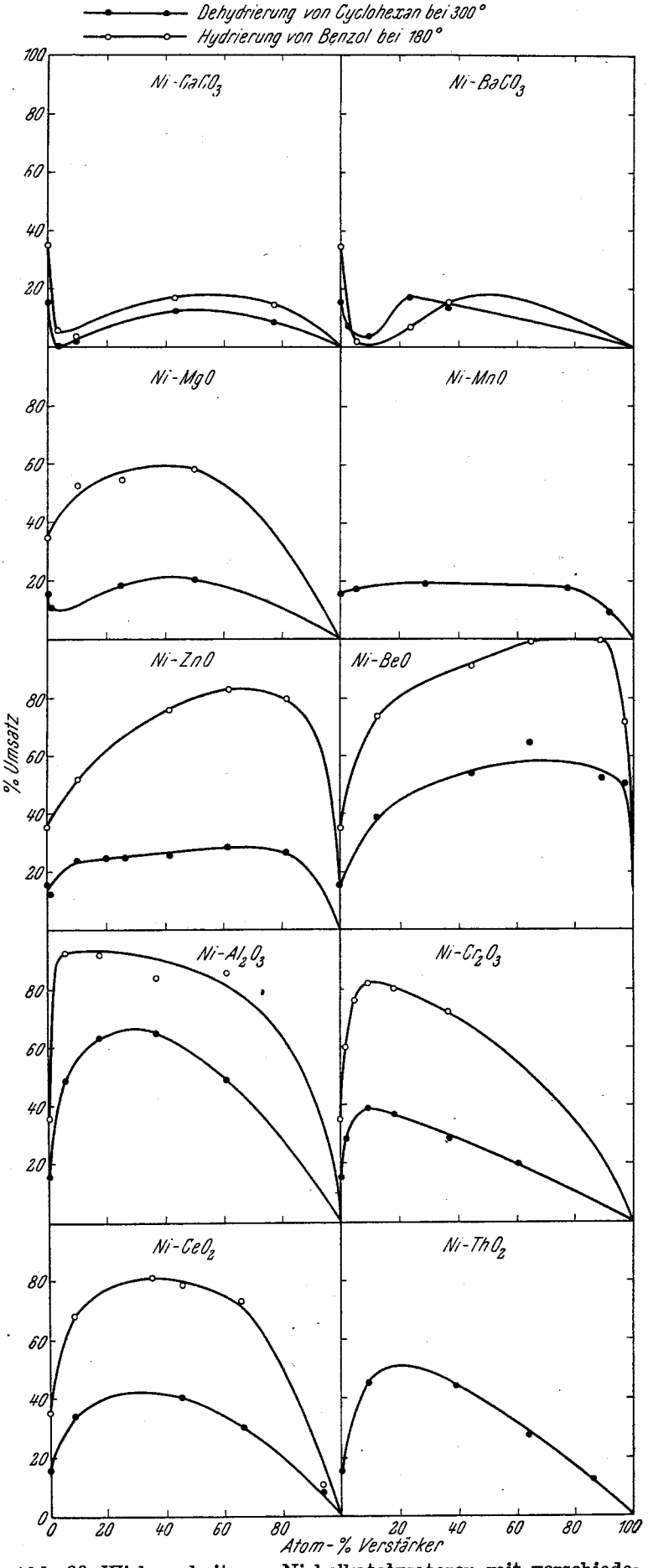


Abb. 39. Wirksamkeit von Nickelkatalysatoren mit verschiedenen Verstärkern bei der Dehydrierung von Cyclohexan und bei der Hydrierung von Benzol. (Nach JULIARD und HERBO.)

[1] A. JULIARD: Bull. Soc. chim. Belgique 46 (1937), 549. — A. JULIARD, C. HERBO: Bull. Soc. chim. Belgique 47 (1938), 717.

[2] S. MEDSFORTH: J. chem. Soc. (London) 123 (1923), 1452.

[3] H. BRÜCKNER, G. JACOBUS: Brennstoff-Chem. 14 (1933), 265.

ten, so tritt der Einfluß der Rekristallisation des Verstärkers (der von seinem Schmelzpunkt abhängt) deutlicher hervor.

Tabelle 35. *Synthese von CH_4 aus $CO + H_2$ mit verstärktem Nickel bei 300°.* (Nach BRÜCKNER und JACOBUS.)

Katalysator	Abnahme der Aktivität bis zu 95% Umsatz des CO		Wirksamkeitsverbesserung Ni=1
	Nach Stunden	Molumsatz CO/Ni	
Ni	5	8,49	1,0
Ni + 10% Silikagel	10	16,93	2,0
Ni + 10% BaO	140	223,5	26,3
Ni + 10% SrO	10	18,66	2,2
Ni + 10% CaO	1	1,76	0,2
Ni + 10% Al_2O_3	> 250*	405,2	> 47,7
Ni + 10% Al_2O_3 + 10% Silikagel	> 250*	386,7	> 45,4
Ni + 10% ThO_2	> 250*	364,6	> 42,9

* Diese Versuche wurden nach 250 Stunden abgebrochen.

Tabelle 36. *Synthese von CH_4 aus $CO + H_2$ mit verstärktem Nickel.* (Nach MEDSFORTH.) (0,1 g Ni ohne den Verstärker auf 1 g Bimsstein.)

Katalysator	Optimale Konzentration in Prozent des Ni	Maximale Geschwindigkeit cm³/min	Temperatur °C	Herstellung
Ni	—	32÷35	285÷290	Verglühen von Nitrat
Ni + Ce_2O_3	4	620	270	Verglühen von Nitrat
Ni + ThO_2	10÷12	600	270	Verglühen von Nitrat
Ni + BeO	20	580	275	Verglühen von Nitrat
Ni + Cr_2O_3	15	550	295	Verglühen von Nitrat
Ni + Al_2O_3	15	500	297	Verglühen von Nitrat
Ni + SiO_2	7	430	295	Fällung
Ni + ZrO_2	18	310	280	Fällung
Ni + Mo_2O_3	12	220	292	Ni-Nitrat + NH_4-Molybdat
Ni + V_2O_3	7	140	298	Ni-Nitrat + NH_4-Vanadat
Ni + Sn	keine Beschleunigung			
Ni + MgO	keine Beschleunigung			
Ni + Cu	keine Beschleunigung			
Ni + Ag	keine Beschleunigung			

MEDSFORTH bezeichnet nämlich als die besten Verstärker des Nickels das Thoriumoxyd (Schmelzpunkt 3050°), Ceroxyd (Schmelzpunkt 1956°) und Berylliumoxyd (Schmelzpunkt 2580°), BRÜCKNER Thoriumoxyd und Aluminiumoxyd (Schmelzpunkt 2050°).

Kieselsäure (Schmelzpunkt 1715°) liefert Katalysatoren von kurzer Lebensdauer. Man kann das vielleicht darauf zurückführen, daß sie in Gegenwart anderer Oxyde leicht schmelzende *Silikate* geben kann, deren Gegenwart die Rekristallisation erleichtert. Interessant ist, daß bei den Erdalkalioxyden, die eine gute Verstärkerwirkung entwickeln, diese vom Calcium- (Schmelzpunkt 2576°) über Strontium- (Schmelzpunkt 2430°) zum Bariumoxyd hin (Schmelzpunkt 1923°) abnimmt.

Bei Reaktionen bei tiefer Temperatur und besonders in Anwesenheit flüssiger

Phase können auch andere Verstärker benutzt werden, die beim Arbeiten unter erhöhter Temperatur wegen ihrer Sintertendenz nicht anwendbar wären, z. B. Kupfer, das wir schon bei den homogenen Mischkontakten angetroffen haben (S. 513). Weil aber viele Experimentatoren bei der Katalysatorherstellung die Reduktion der Nickelverbindungen bei ziemlich hoher Temperatur vornehmen, so ist auch in diesen Fällen die Benutzung wenig sinterfähiger Verstärker angebracht.

Man muß jedoch immer bedenken, daß alle Vergleichsdaten über Mischkatalysatoren nur von begrenztem Wert sind, weil oft die Herstellungsmethode des Katalysators einen größeren Einfluß auf seine Eigenschaften hat als seine Zusammensetzung. Eine Herstellungsmethode, die für einen bestimmten Verstärker außerordentlich brauchbar ist, kann für einen anderen unbrauchbar sein. So finden BRÜCKNER und JACOBUS[1], daß bei der Anwendung von ThO_2 oder Erdalkalioxyden die durch Verglühen der Nitrate gewonnenen Katalysatoren sehr wirksam sind, die durch Fällung der Hydroxyde gewonnenen aber vollkommen unwirksam. Umgekehrt sind Katalysatoren mit Al_2O_3 wirksamer, wenn sie nach der letzteren Methode gemacht werden.

Manchmal können auch leicht schmelzende Verstärker Vorteile bringen. So finden ARMSTRONG und HILDITCH[2], daß die Anwesenheit von Na_2CO_3 die Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol begünstigt. Das Optimum liegt bei 25% Alkali. Es handelt sich jedoch um Einzelfälle, die vor allem von dem verarbeiteten Substrat abhängen. Die Alkaliwirkung läßt sich nämlich im vorliegenden Falle erklären, entweder als eine Verhinderung der Vergiftung des Katalysators (wie wir sie auch schon in anderen Fällen erwähnt haben) oder als eine Förderung der erhöhten Adsorption des Phenols (das schwach sauer ist) am Kontakt.

α) *Katalysatoren Ni-Al_2O_3.*

Das Oxyd, das am häufigsten für die Verstärkung von Nickel benutzt wird, ist das Aluminiumoxyd, und zwar wahrscheinlich deshalb, weil es nicht nur sehr gute Katalysatoren liefert, sondern auch billig ist.

Wir sagten schon im 1. Kapitel (S. 415), daß IPATIEFF[3] als erster Katalysatoren Ni-Al_2O_3 mit bestem Erfolg zur Hydrierung verwandt hat. Er hat in der Folge in äußerst zahlreichen Arbeiten diese Katalysatoren erschöpfend behandelt sowie auch Mischungen NiO-Al_2O_3, in denen aber unter den jeweiligen Arbeitsbedingungen das NiO wenigstens oberflächlich zu metallischem Nickel reduziert wird.

Jedoch haben nur wenig andere Forscher[4] diesen Katalysator bei der Hydrierung organischer Stoffe benutzt, wahrscheinlich in der Befürchtung, das Aluminiumoxyd könnte mit seinen dehydratisierenden Eigenschaften manchmal in die Reaktion eingreifen, wie es auch in den ersten Versuchen von IPATIEFF geschehen war. Systematische Versuche mit verschiedenen Gehalten an Al_2O_3 sind von ARMSTRONG und HILDITCH[5] über die Hydrierung von Ölen

---

[1] H. BRÜCKNER, G. JACOBUS: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 265.

[2] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **102** (1922), 21.

[3] W. IPATIEFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912), 3205.

[4] K. YOSHIKAWA, T. YAMANAKA, B. KUBOTA: Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **14** (Abstr.) (1935), 23, 29, 31. — K. I. SKÄRBLON: Tekn. Tidskr. **60** Nr. 33 Kemi **57** (1932). — A. JULIARD, C. HERBO: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 717.

[5] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 586.

gemacht worden. Aus ihren Ergebnissen (Abb. 40) geht hervor, daß kleine Zusätze genügen, um die Aktivität des Nickels stark zu erhöhen, wobei sie ein Maximum schon bei 2,5% Al_2O_3 erreicht. Auch aus den schon besprochenen Versuchen von JULIARD und HERBO[1] geht hervor, daß das Optimum der Hydrierung bei kleinen Verstärkerzusätzen liegt. Bei der Dehydrierung hingegen soll das Optimum in der Nähe von 25 Molprozent Aluminiumoxyd liegen (Abb. 39). Für die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus CO und H_2 soll das Maximum sogar bei etwa 50% Al_2O_3 liegen (Abb. 44 und 45). Nach Versuchen von ARMSTRONG und HILDITCH[2] sowie von CORSON und IPATIEFF[3] scheint es, daß die Aktivität dieser Katalysatoren für die Hydrierung schon bei nicht zu hohem Al_2O_3-Gehalt vernichtet wird. Das könnte, nach demselben Verfasser, mit der Schwierigkeit der Reduzierbarkeit von Al_2O_3-NiO-Mischungen mit hohem Al_2O_3-Gehalt verknüpft sein.

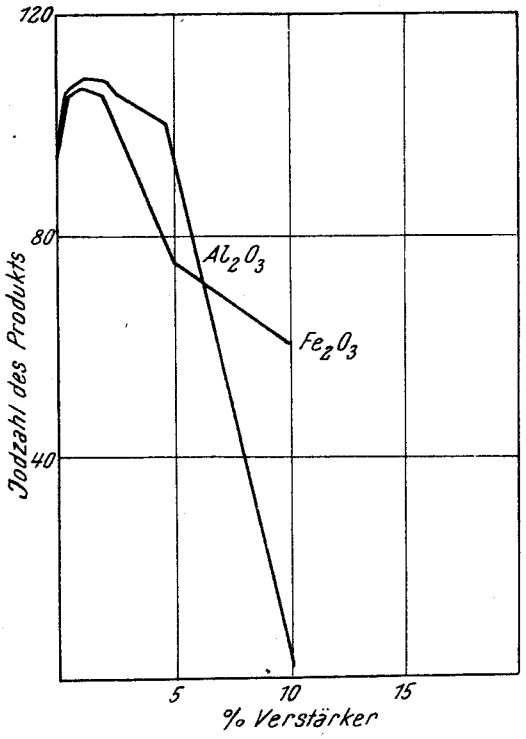


Abb. 40. Hydrierende Wirkung von mit Al_2O_3 oder Fe_2O_3 verstärktem Nickel. (Nach ARMSTRONG und HILDITCH.)

Der größte Teil der Autoren hat diese Katalysatoren für die Synthese von CH_4 aus $CO + H_2$ oder für dessen Spaltung mit Wasserdampf verwendet. Der sehr günstige Einfluß von Aluminiumoxyd als Verstärker für die Methanbildung aus $CO + H_2$ wurde außer den schon erwähnten Versuchen von MEDSFORTH sowie BRÜCKNER und JACOBUS von KASARNOWSKI und JEFREMOWA[4] beobachtet. Versuche über die Oxydation von Methan mit Wasserdampf an Katalysatoren Ni-Al_2O_3 wurden von FISCHER und TROPSCH[5] durchgeführt. Nach ihnen läßt sich die Wirksamkeit dieses Katalysators nur übertreffen durch Kontakte, die auf einem speziellen Träger auf Quarzbasis aufgetragen sind. Nach TAKENAKA[6] soll sich die Wirksamkeit unseres Kontakts durch Zusatz kleiner Mengen ($1 \div 2$ Atomprozent) K_2CO_3 noch erhöhen lassen. Auch in technischen Krackanlagen für Methan werden Katalysatoren benutzt, die mit Aluminiumoxyd verstärktes Nickel enthalten.

Ein besonderer Typus von Katalysatoren Ni-Al_2O_3 ist das *Nickel* nach RANEY[7], das schon auf S. 518 erwähnt wurde. Es wird durch Einwirkung von Natronlauge auf Ni-Al-Legierungen dargestellt. Ursprünglich glaubte man, es bestehe aus reinem Nickel. IPATIEFF und PINES[8] haben aber gezeigt, daß es eine gewisse Menge Aluminiumoxyd enthält, das durch Hydrolyse des bei dem

[1] A. JULIARD: Bull. Soc. chim. Belgique **46** (1937), 549. — A. JULIARD, C. HERBO: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 717.
[2] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 586.
[3] B. B. CORSON, V. N. IPATIEFF: J. physic. Chem. **45** (1941), 431.
[4] S. N. KASARNOWSKI, T. N. JEFREMOWA: J. chem. Ind. URSS **13** (1936), 215.
[5] F. FISCHER, H. TROPSCH: Brennstoff-Chem. **9** (1928), 39.
[6] Y. TAKENAKA: J. Fuel Soc. Japan **12** (1933), 57.
[7] M. RANEY: US-Pat. 1563587 vom 1. Dezember 1925; 1628190 vom 10. Mai 1927, 1915473 vom 27. Juni 1933; Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 1199.
[8] V. N. IPATIEFF, H. PINES: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5320.

Angriff auf die Legierung gebildeten Natriumaluminats entsteht. Dieser Katalysator ist einer der wirksamsten für die Hydrierung und wird sehr häufig für das Arbeiten in flüssiger Phase benutzt[1]. In vielen Fällen ist es möglich, damit Hydrierungen auch noch bei Atmosphärendruck oder wenig darüber durchzuführen[2]. Diese seine große Wirksamkeit kommt von dem stark aufgelockerten Zustand des Reaktionsprodukts durch Behandlung mit Natronlauge.

Dies läßt sich röntgenographisch beweisen. TAYLOR und WEISS[3] haben den Angriff auf eine Legierung der Zusammensetzung Ni_2Al_3 verfolgt und gefunden, daß man bis zu 20% des Aluminiums entfernen kann, ohne daß die Legierung ihr Kristallgitter ändert. Wenn der Angriff weitergeht, so erscheint auch das Nickelgitter. Es handelt sich aber dabei um ein stark aufgelockertes Gitter, das deshalb eine beträchtliche katalytische Wirksamkeit hat. URAZOW, KEFELY und LELTSCHUK[4] haben den Angriff von Alkali auf einen Einkristall von Ni_2Al_3 verfolgt und beobachtet, daß auch nach Entfernung des ganzen oder fast des ganzen Aluminiums der Katalysator noch die Struktur des Ni_2Al_3 aufweist, in dem sehr kleine Teilchen von Nickel der Größenordnung $10^{-7} \div 10^{-6}$ cm verteilt sind. Diese Struktur ist aber ziemlich instabil und geht mit der Zeit langsam, beim Erhitzen auf nur 100° rasch verloren. Gleichzeitig vermindert sich auch die Wirksamkeit[5] (Abb. 41). Man konnte auch feststellen, daß die Verminderung der Katalysatoroberfläche und der katalytischen Aktivität hierbei parallel laufen[6].

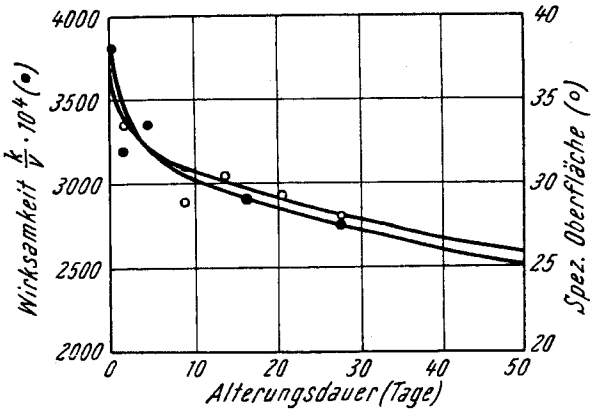


Abb. 41. Einfluß der Alterung auf Oberfläche (○) und Wirksamkeit (●) von RANEY-Nickel. (Nach SMITH, BEDOIT und FUZEK.)

Nach TERMINASOW und BELETSKI[7] bekommt man nach Entfernung des gesamten Aluminiums aus einer Legierung Ni_2Al_3 hexagonal kristallisiertes Nickel mit einer wegen Einschlusses von Wasserstoff kleineren Elementarzelle, als sie kompaktem Nickel zukommt. Die hexagonale Form ist jedoch bei der Temperatur der Umgebung instabil und wandelt sich beim Erwärmen in die kubische Form um. Die beträchtliche Wirksamkeit solcher Katalysatoren könnte daher außer an die hochdisperse Struktur auch an das Vorliegen dieser metastabilen Kristallform geknüpft sein.

Nach FREIDLIN und ZIMINOWA[8] soll jedoch die Wirksamkeit des RANEY-Nickels (und wahrscheinlich auch anderer Nickelkatalysatoren) auf der Anwesenheit gelösten (nicht adsorbierten) Wasserstoffs beruhen, der als Verstärker wirken soll. Wenn man diesen gelösten Wasserstoff entfernt, so fällt die Wirksamkeit

---

[1] H. ADKINS: Reaction of Hydrogen with Organic Componds. Wisconsin: Univ. of Wisconsin Press, 1937.

[2] A. ADKINS, H. R. BILLICA: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 695.

[3] A. TAYLOR, J. WEISS: Nature **141** (1938), 1055.

[4] G. G. URAZOW, L. M. KEFELY, S. L. LELTSCHUK: C. R. Acad. Sci. URSS **55** (1947), 509, 735.

[5] G.-M. SCHWAB, H. ZORN: Z. physik. Chem., Abt. B **32** (1936), 169. — H. A. SMITH, W. C. BEDOIT, J. F. FUZEK: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 3769. — E. B. MAXTED, R. A. TITT: J. Soc. chem. Ind. **57** (1938), 197.

[6] H. A. SMITH, W. C. BEDOIT, J. F. FUZEK: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 3769.

[7] Y. S. TERMINASOW, M. S. BELETSKI: C. R. Acad. Sci. URSS **63** (1948), 411.

[8] L. C. FREIDLIN, N. I. ZIMINOWA: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1950**, 659; **1951**, 145; C. R. Acad. Sci. URSS **74** (1950), 955.

des Katalysators auf Null, und außerdem verschwindet auch sein pyrophores Verhalten. Wir werden diese Tatsachen in dem Abschnitt über adsorbierte Katalysatoren (S. 636) noch besprechen.

Während nach Smith, Bedoit und Fuzek[1] Temperatur und Dauer der Laugenbehandlung und des Auswaschens wenig Einfluß auf die Wirksamkeit dieses Katalysators haben sollen, konnte Adkins[2] bei systematischem Studium der Herstellungsweise sehr wirksame Produkte erhalten. Das aktivste von allen, von ihm W 6 genannt, hydriert sogar bei Zimmertemperatur und niederem Druck und kann daher den Katalysatoren aus Platin oder Palladium an die Seite gestellt werden. Zu seiner Herstellung läßt man etwa 20%ige Natronlauge 50 Minuten lang bei 50° auf die Legierung einwirken, wäscht einmal durch Dekantieren und dann lange Zeit unter Wasserstoffatmosphäre mit destilliertem Wasser. Ein sehr aktiver Kontakt ist auch von Cornubert und Phelisse[3] hergestellt worden.

Nach Ipatieff[4] soll wie gesagt die Wirksamkeit an die Gegenwart von Aluminiumoxyd gebunden sein. Der Katalysator W 6 hat in der Tat eine mittlere Zusammensetzung: 76,97% Ni, 21,13% Al_2O_3, 0,54% Natriumaluminat und 1,36% Al. Es scheint, daß noch keine Versuche gemacht worden sind, die Wirksamkeit der Katalysatoren von verschiedenem Gehalt an Al_2O_3 zu vergleichen, wie man sie sicherlich bei verschiedenen Herstellungsverfahren erhält.

Schmiedt-Nielsen und Spillum[5] haben beobachtet, daß die Wirksamkeit von der Zusammensetzung der *Ausgangslegierung* abhängt: Ihre Versuche mit Legierungen von 15÷60% Nickel zeigen, daß die aktivsten Katalysatoren aus den nickelreichsten Legierungen entstehen. Die Verfasser haben auch versucht, bei zwei Legierungen mit 28 und 42% Nickel einen unvollständigen Abbau unter Entfernung nur eines Teils des Aluminiums durchzuführen. Sie erhielten so Katalysatoren mit einem zwischen 0,2% und 70% variierenden Aluminiumgehalt. Die besten Resultate wurden mit kleinen Restaluminiumgehalten zwischen 15% und 0,2% gefunden. Wahrscheinlich liegt, wenn die Verfasser von „Aluminium" sprechen, ein guter Teil des Metalls in Form von Al_2O_3 vor, wie wir schon sahen.

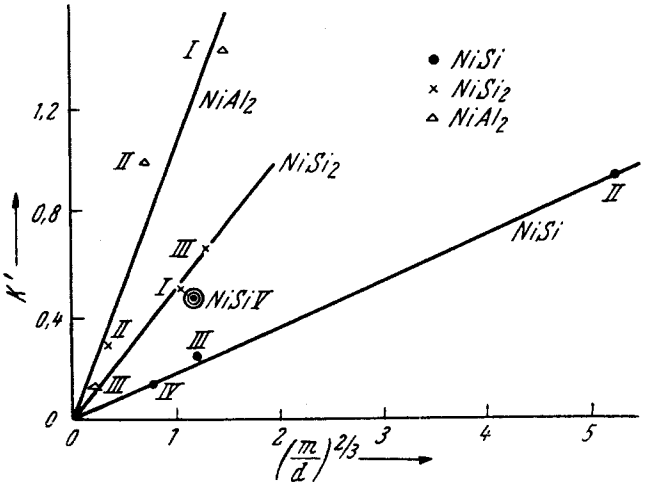


Abb. 42. Wirksamkeit und Oberflächenentwicklung von Raney-Nickel. (Nach Schwab und Zorn.) K' = = Geschwindigkeitskonstante der Äthylenhydrierung; $\left(\frac{m}{d}\right)^{2/3}$ = Kornoberfläche des Katalysators.

Schwab und Zorn[6] haben gefunden, daß auch aus denselben Legierungen hergestellte Katalysatoren verschiedene Wirksamkeit haben können. Ohne auf die äußeren Ursachen einer solchen Wirksamkeitsvariation (Herstellungsweise, Vergiftung usw.) einzugehen, finden sie, daß die Wirksamkeit des Kontakts seiner Gesamtoberfläche genau proportional ist (Abb. 42).

---

[1] H. A. Smith, W. C. Bedoit, J. F. Fuzek: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 3769.

[2] H. Adkins, A. K. Pavlich: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 3039. — H. Adkins, H. R. Billica: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 695.

[3] R. Cornubert, J. Phelisse: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **229** (1949), 460.

[4] V. N. Ipatieff, H. Pines: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5320.

[5] S. Schmiedt-Nielsen, E. Spillum: Kgl. norske Vidensk. Selsk., Forh. **17** Nr. 31 (1944), 122.

[6] G.-M. Schwab, H. Zorn: Z. physik. Chem., Abt. B **32** (1936), 169.

Wir haben schon von der weiteren Aktivierung des RANEY-Nickels durch Zusatz von Kobalt oder durch Behandlung mit Salzen von Palladium oder Platin gesprochen (s. S. 510). PAUL[1] hat auch versucht, Chrom und Molybdän der Ausgangslegierung zuzusetzen und fand, daß sie in Mengen von 3÷10% des Katalysators als Verstärker wirken. Er ist der Ansicht, daß beide Metalle im fertigen Katalysator als Oxyde vorliegen.

Außer mit Aluminium kann die Ausgangslegierung auch mit anderen alkalilöslichen Elementen wie Silicium oder Zink hergestellt werden. SCHWAB und ZORN[2] haben mit vier Legierungen der angenäherten Zusammensetzungen NiSi, $NiSi_2$, NiAl und $NiAl_2$ gearbeitet und gefunden, daß NiAl von Natronlauge nicht angegriffen wird, während die anderen drei zu Katalysatoren führen, deren Wirksamkeit für die Äthylenhydrierung im Verhältnis steht NiSi : $NiSi_2$: : $NiAl_2 = 1 : 3 : 6$, wie auch aus Abb. 42 zu ersehen ist. PATTISON und DEGERING[3] haben eine Legierung Ni-Mg mit verdünnter (1%) Essigsäure zersetzt und einen Katalysator erhalten, der in seiner Wirksamkeit mit dem W 4 von ADKINS[4] vergleichbar ist. Bessere Resultate sollen mit einer Legierung von 50% Nickel, schlechtere mit einer von 30% erzielt worden sein. Endlich soll bei dieser Katalysatorart noch erwähnt werden, daß nach diesem Verfahren außer den schon auf S. 505 erwähnten Ni-Co-Legierungen auch *Eisen*[5], *Kobalt*[6] und *Kupfer*[6] hergestellt worden sind.

β) Katalysatoren Ni-Cr_2O_3.

Erst in neuerer Zeit finden wir als Verstärker des Nickels auch Chromoxyd vorgeschlagen. Es scheint meistens für die Herstellung von *suspendierten* Katalysatoren in flüssiger Phase angewandt zu werden.

Bei der Hydrierung von Benzol und anderen aromatischen und zweikernigen Kohlenwasserstoffen hat außer den erwähnten Autoren JULIARD und HERBO[7] auch TRUFFAULT[8] recht wirksame Katalysatoren aus Nickel mit 3% Cr_2O_3 verwendet und Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, die nur wenig kleiner sind als bei Platinkatalysatoren. Das Optimum soll bei 10 Molprozent Cr_2O_3 liegen[7]. Aber auch Katalysatoren mit größerem Chromoxydgehalt sind noch sehr aktiv, wenn sie auf besondere Weise hergestellt werden. So erhielten FRAZER und JACKSON[9] durch Zersetzung von Nickelammoniumchromat einen Katalysator der Zusammensetzung $2NiO \cdot Cr_2O_3$. Er ist den anderen für die Ölhydrierung untersuchten bedeutend überlegen. Auch bei der Hydrierung von Furfurol[10] und von Zucker[11] ist beobachtet worden, daß reduziertes Nickelchromit einen der wirksamsten Katalysatoren ergibt. Während der Reduktion zu metallischem Nickel verbleibt nämlich das Chrom-

---

[1] R. PAUL: Bull. Soc. chim. France **1946**, 208.
[2] G.-M. SCHWAB, H. ZORN: Z. physik. Chem., Abt. B **32** (1936), 169.
[3] J. N. PATTISON, E. F. DEGERING: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5756.
[4] H. ADKINS, A. K. PAVLICH: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 3039.
[5] R. PAUL, G. HILLY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206** (1938), 608.
[6] L. FENCONAU: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936), 406.
[7] A. JULIARD: Bull. Soc. chim. Belgique **46** (1937), 549. — A. JULIARD, C. HERBO: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 717.
[8] R. TRUFFAULT: Bull. Soc. chim. France (5) **2** (1935), 244; (5) **1** (1934), 206.
[9] J. C. W. FRAZER, C. B. JACKSON: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 950.
[10] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Chim. e Ind. **23** (1941), 117; Atti 28 Riunione S. I. P. S. **3** (1939), 385.
[11] R. RIGAMONTI, E. BEATI: Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. **73** fasc. 2 (1939/40). — G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Chim. e Ind. **24** (1942), 419.

oxyd wegen seiner geringen Rekristallisationstendenz in feinster Verteilung mit metallischem Nickel vermischt und kann deshalb seine Verstärkerwirkung allerbestens ausüben.

Die Wirksamkeit solcher Katalysatoren hängt stark von der *Herstellungsweise* des Chromits ab, und das ist vielleicht der Grund, daß Nickelchromit zum Unterschied von Kupferchromit bisher in der Praxis nur wenig als Katalysator verwendet worden ist. Dies gilt vor allem für die Fällung von Nickelchromat, dessen Zusammensetzung stark von der Konzentration und dem p_H der fällenden Lösungen abhängt[1].

Die Versuche der genannten Verfasser[2] haben gezeigt, daß man einen nicht weniger als Raney-Nickel wirkenden Kontakt erhält, wenn man durch Vermischen gleicher Volumina molarer Lösungen von Nickelnitrat und Natriumchromat bei 80° basisches Nickelchromat ausfällt, wäscht, trocknet und eine Stunde bei 500° im Wasserstoffstrom reduziert. Diese Darstellungsweise ist von gewissen Gesichtspunkten aus einfacher als die des Raney-Nickels. Ein Beweis für die beachtliche Wirksamkeit dieser Art von Katalysatoren liegt auch in den Versuchen von Sadek und Taylor[3] vor, die bei dem Wasserstoff-Deuterium-Austausch unter Bildung von HD eine Aktivierungsenergie von nur 0,53 kcal beobachtet haben, also weniger als an anderen verstärkten Nickelkatalysatoren (z. B. an Nickel-Thoriumoxyd beträgt die Aktivierungsenergie 2 kcal).

Schon auf S. 460 haben wir die selektive Wirkung besonders hergestellter Ni-Cr_2O_3-Katalysatoren bei der Hydrierung von Acetylen in Anwesenheit von Olefinen erwähnt. Es sind übrigens auch Katalysatoren Ni-Cr_2O_3-Al_2O_3 vorgeschlagen worden[4], die durch Mischen der Lösungen von $K_2Cr_2O_7$, $NiSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ und K_2CO_3 hergestellt werden sollen.

γ) *Nickel — Seltene Erden.*

Katalysatoren aus Nickel mit seltenen Erdoxyden sind im allgemeinen sehr wirksam. Wir haben schon die Versuche von Juliard und Herbo[5] (S. 547) über die Hydrierung von Benzol und die Dehydrierung von Cyclohexan sowie die Synthese von Methan nach Medsforth betrachtet. Für denselben Zweck haben nun Russel und Taylor[6] Katalysatoren Ni-ThO_2 und Ghosh, Chakravarty und Bashi[7] Katalysatoren Ni-ThO_2-CeO_2, Ni-CeO_2-V_2O_5 und Ni-CeO_2-Cr_2O_3 benutzt. Yoshikawa[8] hat Nickel für die katalytische Oxydation von Methan mit Sauerstoffunterschuß bei 850° zu CO und H_2 mit Kieselsäure und Thoriumoxyd verstärkt.

---

[1] P. L. Casaus, G. S. Marco: Rev. Acad. Ci. exact., fisic. quim. natur. Zaragoza (2 A) **4** (1949), 71.

[2] G. Natta, R. Rigamonti, E. Beati: Chim. e Ind. **23** (1941), 117; Atti 28 Riunione S. I. P. S. **3** (1939), 385. — R. Rigamonti, E. Beati: Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. **73** fasc. 2 (1939/40). — G. Natta, R. Rigamonti, E. Beati: Chim. e Ind. **24** (1942), 419.

[3] H. Sadek, H. S. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 1168.

[4] P. L. Casaus, G. S. Marco: Rev. Acad. Ci. exact., fisic. quim. natur. Zaragoza (2A) **4** (1949), 71. — P. L. Casaus: Combustibles **7** (1947), 151.

[5] A. Juliard: Bull. Soc. chim. Belgique **46** (1937), 549. — A. Juliard, C. Herbo: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 717.

[6] W. W. Russel, H. S. Taylor: J. physic. Chem. **29** (1925), 1325.

[7] J. C. Ghosh, K. M. Chakravarty, J. B. Bashi: Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 277. — K. M. Chakravarty: J. Indian chem. Soc. **15** (1938), 245.

[8] K. Yoshikawa: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **15** (1931), 304; Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **10** (1931), 45.

Ssadikow und Astrachanzew[1] erhalten die besten Resultate bei der Hydrierung von α-Picolin zu α-Pipecolin mit Nickel oder Osmium unter Verstärkung mit Lanthan- und Ceroxyd. Während mit den reinen Metallen unter gleichen Bedingungen die Ausbeuten niedrig sind (mit Nickel 26,5 %), erreicht man bei Verstärkung des Nickels mit Ceroxyd Pipecolinausbeuten von 61,8 % und mit Lanthanoxyd 87,8 %. Jedoch kann man wegen sekundärer Zersetzungs-, Verschiebungs- oder Polymerisationsreaktionen nur schwer ein Bild über den Einfluß der verschiedenen Verstärker auf die eigentlich betrachtete Reaktion gewinnen. Es ist jedenfalls merkwürdig, daß nach denselben Autoren Zirkoniumoxyd für diese Reaktion kein guter Verstärker sein soll. Demgegenüber sei an die besondere verstärkende Wirkung von Thoriumoxyd (und auch Cer- und Uranoxyd) auf Nickel und Kobalt in den Katalysatoren der Fischerschen Benzinsynthese erinnert. Hiervon werden wir in dem Abschnitt Kieselgurkontakte (S. 676) noch zu sprechen haben.

δ) Nickelkontakte aus der Reduktion von Nickelsalzen.

Wir haben schon gesehen, daß sich unter den Herstellungsmethoden von Nickelkatalysatoren auch die Reduktion gewisser Salze befindet, deren Anion sich von einem nichtreduzierbaren Säureanhydrid ableitet. Unter diesen Fällen ist auch die Herstellung der Katalysatoren $Ni\text{-}Cr_2O_3$ durch Reduktion von Nickelchromit erneut zu erwähnen.

Die Herstellung solcher Kontakte wurde zum ersten Male durch Kahlenberg und Pi[2] an zahlreichen Salzen durchgeführt: Molybdat, Wolframat, Silikat, Beryllat, Chromat und Manganat. Bei Versuchen zur Ölhydrierung scheint sich das aus dem Silikat erhaltene Produkt als das beste herausgestellt zu haben. Sehr wirksam für Hydrierungen sind auch die aus Nickelmolybdat oder Nickelammoniummolybdat[3] erhaltenen Katalysatoren. Nach Woodman, Taylor und Turkevich[4] erlauben diese Katalysatoren eine Äthylenhydrierung schon bei — 80°.

Wie die Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Taylor und Mitarbeitern[4] und die röntgenographische Untersuchung von Schwab und Nakamura[5] gezeigt haben, hängt die beachtliche Wirksamkeit dieser Katalysatoren von der feinen Verteilung des Nickels in ihnen ab. Nach Schwab sollen kinetische Messungen der Hydrierung beweisen, daß es eigentlich das elementare ungeordnete Nickel und nicht so sehr das röntgenographisch sichtbare kristalline Nickel ist, das die katalytische Wirkung des Kontaktes bestimmt. Außerdem findet, wie aus Tabelle 37 hervorgeht, in manchen Katalysatoren auch eine Reduktion des Molybdänoxyds zu Molybdän statt, das sich dann im Nickel löst; bei hohen Gehalten an MoO_3 besteht so der gebildete Kontakt nur aus einer Nickel-Molybdän-Legierung. Wenig abweichende Resultate erhält auch Tanida[6], der mit einem Katalysator arbeitet, den er aus Nickelcarbonat und ammoniaka-

---

[1] V. S. Ssadikow, P. I. Astrachanzew: J. russ. physik.-chem. Ges. **62** (1930), 2071.

[2] L. Kahlenberg, T. P. Pi: J. physic. Chem. **28** (1923), 59, 70.

[3] R. Weidenhagen, H. Wegner: Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 2712. — W. F. Polosow: Chem. festen Brennstoffe **6** (1935), 78. — J. F. Woodman, H. S. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1393. — J. F. Woodman, H. S. Taylor, J. Turkevich: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1397. — G.-M. Schwab, H. Nakamura: Z. physik. Chem., Abt. B **41** (1938), 189. — F. E. T. Kingman, E. K. Rideal: Nature **137** (1936), 529.

[4] J. F. Woodman, H. S. Taylor, J. Turkevich: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1397. — J. F. Woodman, H. S. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1393.

[5] G.-M. Schwab, H. Nakamura: Z. physik. Chem., Abt. B **41** (1938), 189.

[6] S. Tanida: Bull. chem. Soc. Japan **18** (1943), 36.

lischer Molybdänsäurelösung gewonnen, entwässert und bei 450° reduziert hat. Der Zusatz von Molybdän zum Nickel steigert die Wirksamkeit des Kontakts bis zu einem Maximum bei 15 Atomen Molybdän auf 100 Atome Nickel. Gleichzeitig beobachtet man im fertigen Kontakt die Bildung einer festen Lösung

Tabelle 37. *Hydrierung von Öl (Jodzahl 109) mit Nickelkatalysatoren aus der Reduktion von Salzen.* (Nach KAHLENBERG und PI.)

Katalysator	Reduktions-Temperatur	Hydrier-Temperatur	Jodzahl nach 3 Std.	Schmelzpunkt nach Hydrierung
Nickeloxyd	340	210	63	41
Nickelmolybdat	360	245	84	25
Nickelwolframat	370	255	82	30
Wolframoxyd	410	255	109	flüssig
Nickelsilikat	290	200	40	44
Nickelborat	290	200	60	42
Eisensilikat	240	250	105	flüssig
Eisennickelsilikat	300	200	94	„
Nickelglycinat	235	225	109	„
Nickeltyrosinat	—	225	109	„
Thoriumstearat	140	225	109	„
Thoriumsilikat	350	240	109	„
Nickelchromat	320	220	62	41
Nickelmanganat	320	220	62	40,5
Kobaltsilikat	350	190	109	flüssig
desgleichen	390	190	71	37,5

von Mo in Ni, wobei das Maximum der Löslichkeit mit der Zusammensetzung der größten katalytischen Wirksamkeit zusammenfällt. Ebendort liegt auch ein Maximum des spezifischen Gewichts des Kontakts.

Derselbe Verfasser hat auch mit ebenso dargestellten Katalysatoren Ni-W gearbeitet, wo das Wirkungsmaximum bei 5 Atomen Wolfram auf 100 Atome Nickel liegt. In diesem Fall konnte allerdings mit Röntgenstrahlen die Bildung fester Lösungen nicht nachgewiesen werden.

Eine besondere Stellung unter den Verstärkern nimmt Borsäureanhydrid ein. Durch Reduktion neutralen Nickelborats bekommt man einen Katalysator, der nicht wirksamer ist als reines Nickel, was dazu verleiten könnte, die Verstärkerwirkung der Borsäure praktisch gleich Null zu setzen. Dies wäre im Einklang mit unseren allgemeinen Betrachtungen über die Beziehung zwischen Wirksamkeit und Schmelzpunkt von Verstärkern. Hiernach sollte Borsäureanhydrid (Schmelzpunkt 577°) als Verstärker nicht geeignet sein.

UBBELOHDE und SCHÖNFELD[1] beobachteten jedoch bei der Ölhärtung, daß ein Katalysator, der durch Reduktion von basischem Nickelborat bei 420÷430° erhalten wird, das nur 14 % B_2O_3 enthält und durch Hydrolyse von Nickelborat entsteht, die dreifache katalytische Wirksamkeit des aus neutralem Borat erhaltenen besitzt. Die Erklärung für diese Tatsachen ist ziemlich unklar; vielleicht kommen hier Unterschiede in dem Prozentsatz des im Kontakt vorliegenden reduzierten Nickels ins Spiel wegen der verschiedenen Leichtigkeit der Reduktion des Oxyds, des neutralen Borats und des basischen Borats. Vielleicht handelt es sich auch bei dieser Hydrierung in flüssiger Phase um andere

[1] L. UBBELOHDE, H. SCHÖNFELD: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27** (1930), 425.

Einflüsse, z. B. Bindungen zwischen dem zu hydrierenden Öl und dem im Kontakt vorliegenden Borsäureanhydrid. Man muß auch beachten, daß es sich um eine Reaktion handelt, die bei tiefer Temperatur verläuft (unterhalb 200°). Bezeichnend ist, daß diese aus Boraten erhaltenen Nickelkatalysatoren nicht pyrophor sind und daß die beste Wirkung dem kleinsten Gehalt an B_2O_3 entspricht, der gerade die Pyrophorizität des Nickels aufhebt.

Endlich wurden sehr komplizierte Katalysatoren der hier betrachteten Gruppe von KINGMAN und RIDEAL[1] bei der Phenolhydrierung studiert. Es handelt sich um Zersetzungsprodukte von Heteropolysäuren $R\,[Me\,(MoO_4)_6]$, wo R = H, NH_4, K usw., und Me = Ni, Co, Cu usw. Hier ist wegen der stark reduzierenden Reaktionsbedingungen anzunehmen, daß das Nickel (und entsprechend Kobalt und Kupfer) in ein in der Masse der anderen Oxyde fein verteiltes Metall verwandelt ist.

Tabelle 38. *Aufbau und Aktivierungsenergie der Äthylenhydrierung von Katalysatoren aus der Reduktion von Mischungen von Nickeloxyd und Nickelmolybdat.* (Nach SCHWAB und NAKAMURA.)

Katalysator Atomprozent		Röntgenbefund	Scheinbare Aktivierungsenergie
Ni	Mo		
0	100	Mo	—
27,1	72,9	MoO_2	2÷5
44,4	55,6	MoO_2, NiO, Ni + 27% Mo	2,7
52,9	47,1	Ni + 20% Mo	7,1
77,1	22,9	Ni + 15% Mo	1÷1,8
100	0	Ni	2,4

b) Kobaltkatalysatoren.

In Analogie zum Nickel wurde auch das mit Al_2O_3 verstärkte Kobalt von FISCHER, TROPSCH und DILTHEY[2] bei der Synthese von Methan aus CO und H_2 und von FISCHER und TROPSCH[3] bei der Oxydation von Methan mit CO_2 untersucht. Mit ThO_2 und mit SiO_2 verstärktes Kobalt wurde von YOSHIKAWA[4] bei der Oxydation von Methan mit Luft oder Sauerstoff erprobt, allerdings mit Resultaten, die dem Nickel nachstanden. JULIARD und HERBO[5] haben dagegen die Wirkung verschiedener Verstärker (Cr_2O_3, Al_2O_3, ZnO) bei der Hydrierung von Benzol und der Dehydrierung von Cyclohexan studiert, indem sie die Veränderungen der Kontaktwirksamkeit in Abhängigkeit von der Menge des Verstärkers untersuchten (Abb. 43).

GRIFFITH und BROWN[6] haben Kobaltkatalysatoren mit MnO, MoO_2 und Cr_2O_3 bei der Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin in der Dampfphase erprobt. Die besten Resultate lieferte ein Katalysator Co-MnO aus Kobaltpermanganat.

Die wichtigsten Kobaltkatalysatoren sind jedoch ohne Zweifel die mit Mischungen unreduzierbarer Oxyde (MgO, MnO, UO_2, ThO_2 usw.) verstärkten, wie sie von FISCHER und TROPSCH bei der Synthese flüssiger und fester Kohlen-

[1] F. E. T. KINGMAN, E. K. RIDEAL: Nature **137** (1936), 529.
[2] F. FISCHER, H. TROPSCH, P. DILTHEY: Brennstoff-Chem. **6** (1925), 265.
[3] F. FISCHER, H. TROPSCH: Brennstoff-Chem. **9** (1939), 28.
[4] K. YOSHIKAWA: Sci. Pap. Inst. physic.-chem. Res. (Tokyo) **15**, N. 304; Bull. Inst. physic.-chem. Res. (Tokyo) **10** (1931), 45.
[5] A. JULIARD, C. HERBO: Bull. Soc. chim. Belgique **47** (1938), 717.
[6] F. A. GRIFFITH, O. W. BROWN: J. physic. Chem. **42** (1938), 107.

wasserstoffe aus Wassergas studiert wurden. Es ist nicht leicht, sich aus der Patentliteratur und den Veröffentlichungen der verschiedenen deutschen, japanischen, amerikanischen und englischen Autoren ein genaues Bild über den

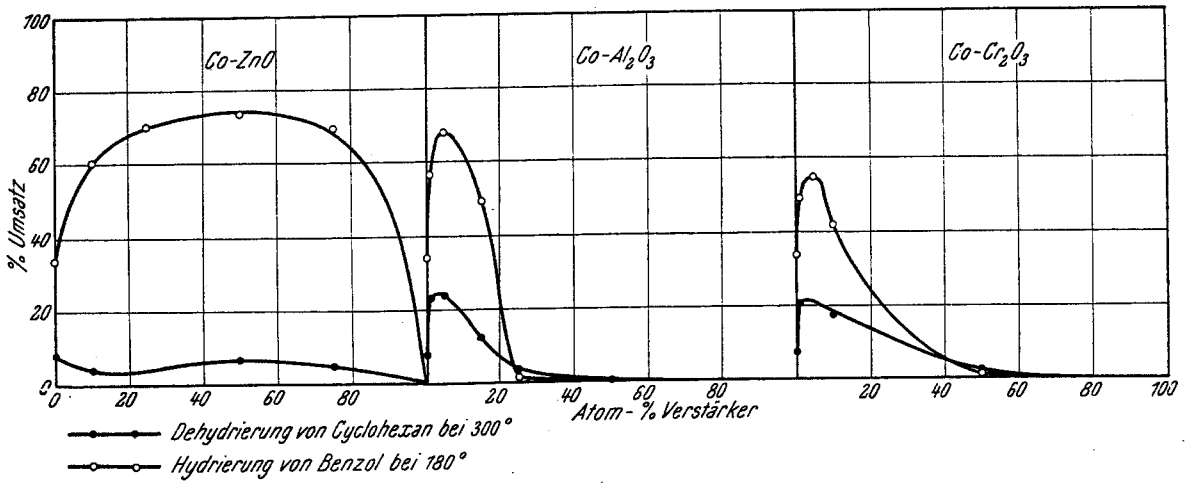


Abb. 43. Wirksamkeit von verstärkten Kobaltkatalysatoren bei der Hydrierung von Benzol und der Dehydrierung von Cyclohexan. (Nach JULIARD und HERBO.)

Einfluß der verschiedenen Oxyde auf die Eigenschaften dieser Katalysatoren zu machen. Es ist zu beachten, daß das unreduzierbare Oxyd nicht nur die Funktion eines Verstärkers oder Trägers hat, sondern anscheinend zuweilen auch eine wirklich katalytische, nämlich kondensierende Wirkung. Da man anderseits diese Katalysatoren meistens auch noch in Gegenwart eines Trägers benutzt, so werden wir sie ausführlicher unter den Trägerkontakten besprechen.

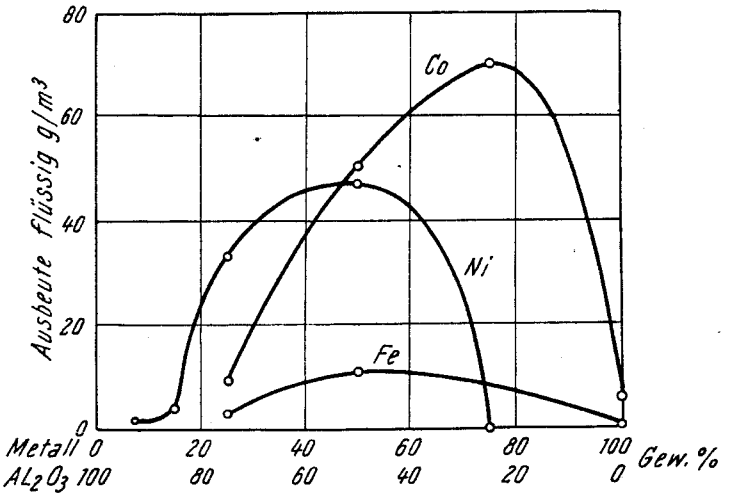


Abb. 44. Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Al_2O_3-verstärkten Katalysatoren. (Nach RIESS, LISTER, SMITH und KOMAREWSKY.)

Es sind jedoch auch Versuche ohne Träger gemacht worden. In dieser Richtung sind die Versuche von CRAXFORD[1] über die drei Katalysatoren Co-ThO_2, Co-Kieselgur und Co-ThO_2-Kieselgur von Interesse. Der erste soll ohne Träger der wirksamste für die Bildung von Kobaltcarbid sein:

$$2\,Co + 2\,CO = Co_2C + CO_2,$$

welche ja nach gewissen Ansichten das erste Stadium der FISCHER-TROPSCH-Synthese sein soll. Unter den interessantesten Versuchen der Kohlenwasserstoffsynthese mit trägerfreien Katalysatoren seien hier die von RIESS, LISTER, SMITH und KOMAREWSKY[2] zitiert. Sie haben nicht nur Kobalt, sondern auch Eisen und Nickel, verstärkt durch Al_2O_3, ThO_2, ZnO sowie SiO_2 erprobt. Wie

[1] S. R. CRAXFORD: Trans. Faraday Soc. 42 (1946), 580.
[2] C. H. RIESS, F. LISTER, L. G. SMITH, V. I. KOMAREWSKY: Ind. Engng. Chem. 40 (1948), 718.

man aus den Abb. 44, 45 und 46 sieht, ist Kobalt den anderen Metallen überlegen, indem es die größte Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen und die kleinste an gasförmigen liefert. Unter den verschiedenen Verstärkern des Kobalts wieder hat sich Thoriumoxyd als der beste erwiesen. Bei ihm liegt das Wirkungsoptimum bei etwa 20 Gewichtsprozent.

Man hat solche mit Oxyden wie ThO_2 und MnO verstärkten Kobaltkatalysatoren auch für die Oxosynthese zur Erzeugung von Aldehyden aus Olefinen, CO und Wasserstoff[1] und für die *Carboxosynthese*, also Estergewinnung aus Olefinen, CO und Alkoholen[2] verwandt. Spätere Versuche haben gezeigt, daß die wirklichen Katalysatoren dieser Synthese die Kobalt-Carbonyl-Verbindungen sind[3]. Bei diesen Reaktionen besteht die Wirkung des Verstärkers auf das Kobalt wahrscheinlich darin, das Kobalt leichter reagierbar gegenüber dem Kohlenoxyd zu machen, so daß sich Kobalt-Carbonyl-Verbindungen bilden können. Ein sehr wirksamer Kobaltkatalysator läßt sich nach RANEY[4] durch Einwirkung von Natronlauge auf eine Legierung von Kobalt und Aluminium. gewinnen. Wie wir bei dem entsprechenden Nickelkatalysator sehen werden, bleibt dabei ein Teil des Aluminiums als Oxyd oder Hydroxyd im Kontakt zurück und erhöht seine Stabilität und Wirksamkeit. Dieses RANEY-Kobalt hat

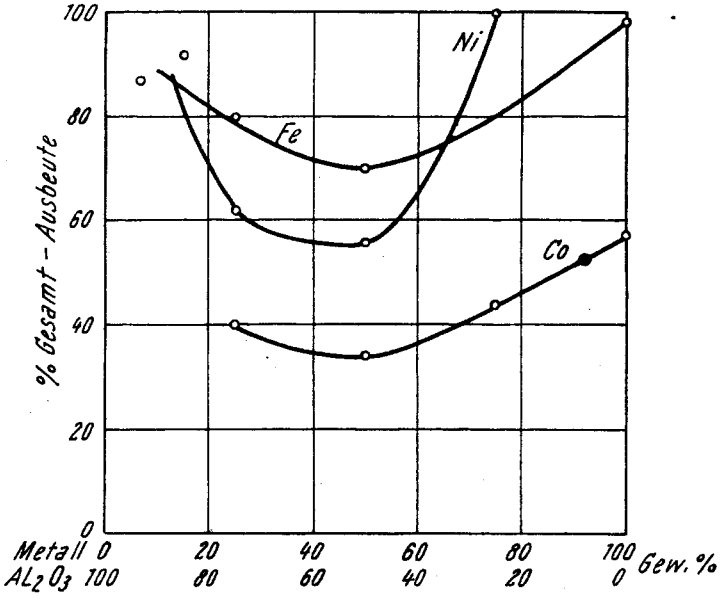


Abb. 45. Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen mit Al_2O_3-verstärkten Katalysatoren. (Nach RIESS, LISTER, SMITH und KOMAREWSKY.)

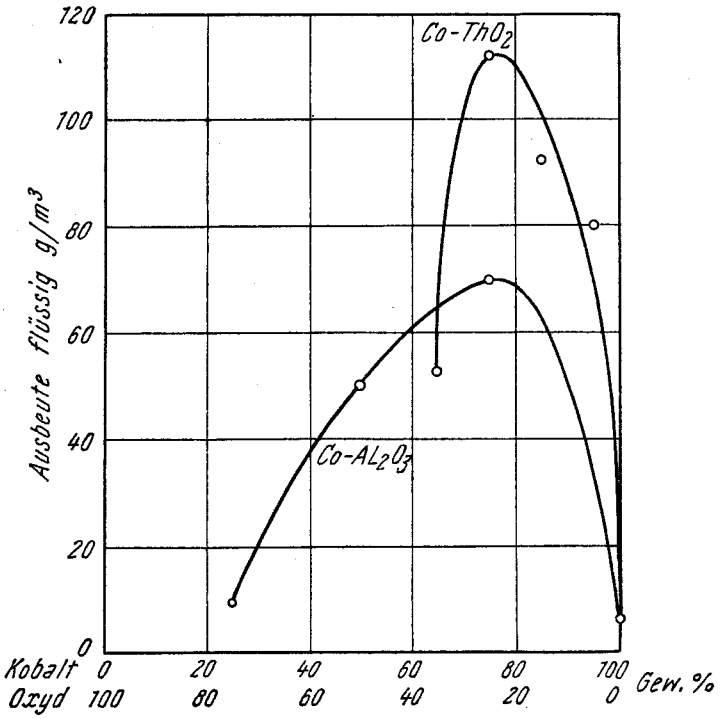


Abb. 46. Vergleich der Katalysatoren Co-ThO_2 und Co-Al_2O_3 bei der Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe. (Nach RIESS, LISTER, SMITH und KOMAREWSKY.)

[1] O. ROELEN: Chem. Zbl. **1941**, I, 1354. — F.I.A.T. Final Report 1000, S. 26. — Report on German Ind., BIOS 447. — G. NATTA: Chim. e Ind. **24** (1942), 389. — G. NATTA, E. BEATI: Chim. e Ind. **27** (1945), 2984.

[2] G. NATTA, P. PINO: Chim. e Ind. **31** (1949), 109.

[3] G. NATTA, R. ERCOLI: Chim. e Ind. **34** (1952), 503.

[4] M. RANEY: US-Pat. 1563587 vom 1. Dezember 1925; 1628190 vom 10. Mai 1927; 1915473 vom 27. Juni 1933; Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 1199.

unter anderem technische Anwendung zur Hydrierung von Nitrilen zu Aminen (Adipinsäurenitril zu Hexamethylendiamin bei der Nylonherstellung) gefunden.

Endlich sei bemerkt, daß Kobalt die merkwürdige Eigenschaft hat, mit drei- und vierwertigen Oxyden Katalysatoren zu geben, deren Wirksamkeit bei zunehmendem Verstärkergehalt nach einem deutlichen Maximum viel rascher abfällt als bei anderen Metallen (Ni, Fe, Cu) und sogar fast ganz oder völlig verschwindet bei Verstärkergehalten um 50 % (Abb. 43, 46).

c) Eisenkatalysatoren.

Metallisches Eisen dürfte in Abwesenheit von Verstärkern nicht imstande sein, praktisch brauchbare Katalysatoren zu liefern. Seine leichte Oxydierbarkeit, seine, verglichen mit anderen Metallen der achten Gruppe, schwerere Reduzierbarkeit und die pyrophore Eigenschaft des reduzierten Eisens beschränken die Brauchbarkeit. Nichtsdestoweniger sehen wir metallisches Eisen in einer der wichtigsten katalytischen Reaktionen im Gebrauch, nämlich der *Ammoniaksynthese.*

Zum Unterschied von anderen Katalysatoren kann metallisches Eisen (z. B. bei der Ammoniaksynthese) nicht diskontinuierlich arbeiten. Wenn es mit der Luft in Berührung kommt, so verliert es seine Wirksamkeit, und auch wenn es zum zweitenmal reduziert wird, gewinnt es sie nicht völlig zurück. Die hohe Temperatur, bei der die Ammoniaksynthese verläuft, besonders wenn man bei Höchstdruck arbeitet (Verfahren nach Claude, Casale usw.), macht die Anwendung von Verstärkern zur Vermeidung der Sinterung des Eisens notwendig. Aber auch bei mäßigen Drucken und Temperaturen (Verfahren Haber-Bosch, Fauser usw.) ist die Anwendung von sehr wirksamen Katalysatoren erforderlich, um die Ausbeute bei jedem Gasdurchgang durch den Katalysator hochzuhalten, um eine günstige Wärmebilanz zu erhalten (sich selbst erhaltende Reaktion in der Synthesekolonne) und um ein begrenztes Katalysatorvolumen zu erreichen. Wenn man bedenkt, daß die aus hochlegierten Stählen gebauten fertigen Hochdruckreaktoren etwa 10000 Dollar pro Kubikmeter inneren Nutzraumes kosten, so ist der Vorteil augenscheinlich, der in der Benutzung eines hochwirksamen Katalysators liegt, der zu einer Apparatur mit kleinem Katalysenraum führt.

Wegen der geschichtlichen und praktischen Wichtigkeit der Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese halten wir es für nützlich, sie näher zu betrachten. Zum Unterschied von den meistens früher benutzten Katalysatoren aus mehr oder weniger edlen Metallen auf Trägern und damit mit einem nur kleinen Gewichtsanteil wirksamen Metalls an der gesamten Kontaktmasse, stellen die Eisenkatalysatoren den ersten wichtigen Fall dar, wo praktisch ein Katalysator durch außerordentlich kleine Mengen von Verstärkern aktiviert wird und gleichzeitig jene Kompaktheit und mechanische Festigkeit aufweist, die man heutzutage allgemein bei Katalysen in der Gasphase verlangt.

Der klassische Katalysator für unsere Synthese besteht nämlich aus einer innigen Mischung von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, der nach der Reduktion metallisches Eisen in feiner Verteilung im Aluminiumoxyd gibt, welch letztere das Eisen vor Sinterung schützt. Dieser Katalysator wurde 1910 von A. Mittasch aufgefunden und von der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik*[1] patentiert. Er wurde in der Folge in großem Maße variiert hinsichtlich der Darstellungsmethode und durch Zusatz anderer Stoffe, ist aber immer das kennzeichnende Beispiel eines

[1] A. Mittasch: Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik D.R.P. 249447 vom 9. Januar 1910.

verstärkten Kontakts geblieben. MITTASCH selbst[1] hat die Wichtigkeit des Zusatzes von Aluminiumoxyd zum Eisen gezeigt, nicht so sehr für die Wirksamkeit des Katalysators als für seine Lebensdauer bei der hohen Temperatur der Ammoniaksynthese (500°, 200 atm). Dies geht auch aus den Daten der Tabelle 39 hervor.

Die anfänglich sehr hohe Wirksamkeit des Eisens fällt nach der ersten halben Stunde seines Arbeitens um 15% und nach 48 Stunden auf 1% ab. Der verstärkte Katalysator dagegen vergrößert seine Wirksamkeit mit der Zeit und erreicht schließlich einen konstanten Wert. Das kommt davon, daß der verstärkte Katalysator viel langsamer reduziert wird als reines Eisenoxyd. Nach MITTASCH selbst soll sogar eine gewisse Beziehung bestehen zwischen der Schwierigkeit, mit der das Gemisch Fe_2O_3-Al_2O_3 reduziert wird, und der Wirksamkeit des entstehenden Katalysators.

Tabelle 39. *Alterung von Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese* (500° und 200 atm). (Nach MITTASCH und KEUNECKE.)

Katalysator	Volumprozent NH_3 nach einer Versuchsdauer von										
	5 min	30 min	1 Std.	4 Std.	8 Std.	12 Std.	16 Std.	20 Std.	24 Std.	36 Std.	48 Std.
Reines Eisen aus Fe_3O_4	10,1	8,6	7,7	5,8	4,7	3,5	2,5	1,9	1,2	0,4	0,1
Eisen mit 10% Al_2O_3 verstärkt	—	—	—	3,4	7,0	9,1	10,4	10,7	10,7	10,3	10,6

Auch die Herstellungsmethode der Oxydmischung vor ihrer Reduktion ist natürlich von Bedeutung für die Wirksamkeit des Kontakts. Die wirksamsten Katalysatoren erhält man durch Zusammenschmelzen der beiden Oxyde; etwas weniger wirksam sollen die durch gemeinsame Fällung der Hydroxyde erhaltenen Kontakte sein; die mechanische Mischung der zwei Oxyde soll nur dann wirksam sein, wenn sie zunächst so lange auf 1100° erwärmt wird, daß sie viel homogener wird (Tabelle 40).

Tabelle 40. *Wirksamkeit der Katalysatoren nach 24 Stunden Versuchsdauer.* (Nach MITTASCH und KEUNECKE.)

Katalysator	Modifikation des Ausgangs-Al_2O_3	Wirksamkeit in Volumprozent NH_3 bei			
		400°		450°	500°
		1 atm	200 atm	200 atm	200 atm
Schmelzkontakt 1a	α-Al_2O_3	0,33	3,0	6,0	11,6
Schmelzkontakt 1b	γ-Al_2O_3	0,35	3,0	5,9	11,5
Fällungskontakt 2a (1000°) ..	—	—	2,3	4,5	10,7
Fällungskontakt 2b (500°) ...	—	—	2,5	5,0	10,1
Gemenge (1100°) 3a	α-Al_2O_3	0,30	2,3	4,8	9,5
Gemenge (1100°) 3b	γ-Al_2O_3	0,34	2,5	4,8	9,7
Gemenge (500°) 4a	α-Al_2O_3	0,10	0,4	0,8	1,6
Gemenge (500°) 4b	γ-Al_2O_3	0,31	2,1	4,2	8,5

Der durch Reduktion der zusammengeschmolzenen Oxyde erhaltene Katalysator sollte hinsichtlich der Homogenität nur sehr kleine Unterschiede gegen den durch Mitfällung und Erhitzen auf 1100° erhaltenen aufweisen. Er ist jedoch

[1] A. MITTASCH, E. KEUNECKE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932), 666.

merklich wirksamer und besitzt eine größere mechanische Festigkeit, was für den praktischen Gebrauch von erheblicher Bedeutung ist.

Vielleicht können die Unterschiede zwischen Schmelz- und Fällungskontakten auch daher kommen, daß das Ausgangsprodukt in den ersten Fe_3O_4, in den zweiten aber Fe_2O_3 ist. ALMQUIST und CRITTENDEN[1] haben nämlich gefunden, daß das Wirksamkeitsmaximum dann auftritt, wenn die Ausgangsoxyde gleiche Mengen von Ferroeisen und Ferrieisen enthalten.

Die Röntgenuntersuchung solcher Katalysatoren durch WYCKOFF und CRITTENDEN[2], durch BRILL[3], durch EISENHUT und KAUPP[4] und durch KATZAUROW[5] zeigt klar, daß die Schmelzkontakte vor der Reduktion aus einer homogenen Phase mit Spinellgitter ($FeAl_2O_4$, isomorph mit Fe_3O_4) bestehen, während die Fällungskontakte zwar nur eine Phase aufweisen, aber aus einer festen Lösung von α-Fe_2O_3 und α-Al_2O_3 bestehen. Im erstgenannten Fall ist also das Aluminiumoxyd mit dem Eisenoxyd chemisch verbunden, während es im zweiten Fall nur in fester Lösung vorliegt. Nach der Reduktion weisen aber alle diese Katalysatoren nur die Interferenzen von α-Eisen auf, was beweist, daß das Aluminiumoxyd nicht reduziert wird und in sehr feiner Verteilung anwesend ist. Erst nach Entfernung des Eisens mit Essigsäure wird ein Rückstand erhalten, der die Interferenzen des kubischen γ-Al_2O_3 sehr unscharf zeigt. Aus ihrer Breite würde man eine Kristallgröße von $5 \div 10 \times 10^{-7}$ cm errechnen.

Als Beweis für den Einfluß der Verteilung des Al_2O_3 auf das Gitter des Eisenoxyds in Form einer festen Lösung möge der Befund dienen, daß unter den auf 500° erwärmten Gemengen die mit α-Al_2O_3 erhaltenen kaum wirksam sind, während die aus γ-Al_2O_3 deutlich wirken. Bei 500° kann man nach dem Röntgenbefund noch keine Homogenisierung des Gemisches erwarten, und deshalb geht das α-Al_2O_3 im Fe_2O_3 nicht in feste Lösung. γ-Al_2O_3 kann hingegen mit dem ersten Reduktionsprodukt des α-Fe_2O_3, dem Fe_3O_4, mit dem es isomorph ist, feste Lösungen bilden.

Auch aus *Gasadsorptionsmessungen* läßt sich nach EMMETT und BRUNAUER[6] ableiten, daß Al_2O_3 eine Tendenz besitzt, sich in der Katalysatoroberfläche anzureichern. In Katalysatoren mit 1 bzw. 10% Al_2O_3 soll dieses 35 bzw. 55% der Oberfläche bedecken.

Man hat auch versucht, diesem Katalysator noch andere Oxyde in der Absicht einer Wirkungssteigerung zuzusetzen. Der Zusatz eines Oxydes von Molybdän[7] oder Zusatz von Kupfer- oder Nickeloxyd[8] verschlechtern aber die Ergebnisse. Hingegen ist die günstige Wirkung von Kaliumoxyd ganz allgemein anerkannt. Die größere Wirksamkeit solcher kalihaltiger Katalysatoren geht klar aus der von ALMQUIST und CRITTENDEN[1] stammenden Tabelle 41 hervor.

Auch nach LATSCHINOW und TELEGIN[9] erhöht der Zusatz von K_2O allein eigentlich die Wirksamkeit des Eisens nicht. Vielmehr beobachtet man eine

---

[1] J. A. ALMQUIST, E. D. CRITTENDEN: Ind. Engng. Chem. **18** (1926), 1307.
[2] R. W. G. WYCKOFF, E. D. CRITTENDEN: J. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 2866.
[3] R. BRILL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 669.
[4] O. EISENHUT, E. KAUPP: Z. physik. Chem. **133** (1928), 456.
[5] L. N. KATZAUROW: J. physic. Chem. URSS **9** (1937), 292.
[6] P. H. EMMETT, S. BRUNAUER: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 1553.
[7] M. JA. RUBANIK, T. W. SABOLOTZKI, M. T. RUSSOW: J. chem. Ind. URSS **14** (1937), 484.
[8] S. LATSCHINOW: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 1847.
[9] S. LATSCHINOW, W. TELEGIN: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 12, 31.

Zunahme der Beständigkeit. Zusatz von Al_2O_3 bringt eine Zunahme der Wirksamkeit, aber keine große Stabilisierung hervor.

Diese Erscheinungen werden zwar durch die später zu besprechenden (s. S. 565) Versuche von LARSON und BROOKS[1] bestätigt, beziehen sich jedoch nur auf die Katalysatoren Fe-K_2O oder Fe-Al_2O_3 und nicht auf die *ternären* Kontakte Fe-Al_2O_3-K_2O. In diesen bringt eine Vermehrung des Kaligehalts über eine gewisse Grenze hinaus eine Abnahme der Beständigkeit des Katalysators hervor, wie die gleichen Autoren LATSCHINOW und TELEGIN[2] in einer anderen Arbeit gezeigt haben.

Wir haben schon auf S. 444 betont, daß der Zusatz von Kaliumoxyd zu Katalysatoren Fe-Al_2O_3 einen interessanten Fall von Oberflächenverstärkung darstellt. EMMETT und BRUNAUER[3] haben Katalyse- und Adsorptionsmessungen an verschiedenen Katalysatoren mit interessanten Resultaten ausgeführt. Sie haben die Adsorption mit einem inerten Gas (N_2) und mit zwei Gasen gemessen, von denen das eine sicherlich bevorzugt vom Eisen aus chemischen Gründen adsorbiert wird (CO) und das andere vom Kaliumoxyd (CO_2). Auf diese Weise konnten sie grosso modo den Teil der Oberfläche bestimmen, der von jeder der drei Komponenten Fe, Al_2O_3 und K_2O eingenommen wird. So wurden die Ergebnisse der Tabelle 42 gewonnen. Der Katalysator 973 besteht aus fast reinem

Tabelle 41. *Vergleich von Katalysatoren aus Fe_3O_4, $Fe_3O_4 + Al_2O_3$, $Fe_3O_4 + K_2O$ und $Fe_3O_4 + Al_2O_3 + K_2O$ bei der Ammoniaksynthese.* (Nach ALMQUIST und CRITTENDEN.)

Prozent Al_2O_3	Prozent K_2O	Prozent NH_3 im Gas bei 450° und der Raumgeschwindigkeit 5000	
		bei 30 atm	bei 100 atm
—	—	3,30	5,49
—	0,20	1,57	3,43
1,31	—	5,35	9,35
1,05	0,26	5,80	13,85

Eisen, so daß seine ganze Oberfläche praktisch von Eisenatomen gebildet wird. Der Zusatz von Al_2O_3 und von K_2O vermindert die von Eisenatomen eingenommene Oberfläche, und zwar sogar in beachtlichem Maße. Man betrachte z. B. die Katalysatoren 954 und 930.

Wenn Al_2O_3 und K_2O gleichzeitig zugegen sind, so vereinigt sich wahrscheinlich das Kaliumoxyd mit dem Aluminiumoxyd, und dies würde den Fall des Katalysators 931 erklären. Dort nimmt nämlich anscheinend das Al_2O_3 gar keinen Bruchteil der Oberfläche ein.

Außerdem sieht man an diesen Versuchen, daß Kaliumoxyd eine Tendenz hat, die Oberfläche des Katalysators zu verkleinern (man vgl. z. B. Nr. 973 und 930), gleichzeitig aber die Wirksamkeit so stark zu erhöhen, daß man auch mit kleinerer spez. Oberfläche noch vergrößerte Wirksamkeiten findet. (Man vgl. Nr. 973 mit 930 und 954 mit 958 oder 931.) Es handelt sich also in der Tat um einen Fall von *Oberflächenverstärkung*. Weiter kann man aus diesen Versuchen von EMMETT und BRUNAUER noch ableiten, daß ebenso wie das schon besprochene Aluminiumoxyd sich auch das Kaliumoxyd in noch höherem Maße auf der

[1] A. T. LARSON, A. P. BROOKS: Ind. Engng. Chem. 18 (1926), 1305.
[2] S. LATSCHINOW, W. TELEGIN: J. chem. Ind. URSS 1934, Nr. 5, 30.
[3] P. H. EMMETT, S. BRUNAUER: J. Amer. chem. Soc. 59 (1937), 310, 1553, 2682.

Kontaktoberfläche ausbreitet. Man beachte z. B. den großen Teil der Oberfläche, den im Katalysator Nr. 931 das Kaliumoxyd einnimmt.

Zum gleichen Resultat ist auch BREWER[1] auf Grund seiner Studien des photoelektrischen Effekts an diesen Katalysatoren gelangt. Dies hat POWELL und

Tabelle 42. *Spezifische Oberfläche und Wirksamkeit einiger Ammoniakkatalysatoren aus mit Al_2O_3 und K_2O verstärktem Eisen.* (Nach EMMETT und BRUNAUER.)

Katalysator	Verstärker	Reduktion	Prozent NH_3 bei 450° 100 atm	Gesamtoberfl. m^2/g	Prozent Oberfläche wahrsch. bedeckt durch		
					Fe	Al_2O_3	K_2O
973	0,15 % Al_2O_3	124 Std. b. 300÷350° +54 Std. b. 375÷500°	3,3	1,24	100	—	—
954	10,2 % Al_2O_3	48 Std. b. 350÷400° +48 Std. b. 450÷500°	8,2	11,03	43	57	—
958	0,35 % Al_2O_3 +0,08 % K_2O	36 Std. b. 350÷450° +36 Std. b. 450÷500°	10,4	2,50	62	11	27
931	1,3 % Al_2O_3 +1,59 % K_2O	18 Std. b. 300÷350° +65 Std. b. 350÷450° +18 Std. b. 450÷530°	12,3	4,78	40	—	60
930	1,07 % K_2O	48 Std. b. 350÷450°	5,3	0,56	25	—	74

BRATA[2] auf den Gedanken gebracht, daß den Kaliumatomen eine beträchtliche direkte Einwirkung auf die Ammoniaksynthese zuzuschreiben sei. Nach EMMETT[3] soll das Kaliumoxyd die Desorption des gebildeten Ammoniaks beschleunigen. KAGAN, MOROZOW und PODUROWSKAJA[4] wollen nämlich gefunden haben, daß Ammoniak von Aluminiumoxyd bei 600÷700° stark adsorbiert wird und daß der Zusatz von Kaliumoxyd diese Adsorption vermindert.

Nach MOROZOW und KAGAN[5] hingegen soll die Wirksamkeit der K_2O und Al_2O_3 enthaltenden Katalysatoren auf eine größere Geschwindigkeit der Hydrierung des adsorbierten Stickstoffs zurückgehen, die die Verminderung der Adsorptionskapazität im Vergleich mit nur Al_2O_3 enthaltenden Kontakten kompensiert.

Das günstigste Verhältnis des Zusatzes von Al_2O_3 und von K_2O zum Eisenoxyd geht allerdings aus der veröffentlichten Literatur auch bei gründlichem Studium *nicht* hervor. Nach JARLYKOW und DARASCHKEWITSCH[6] scheint das Wirkungsoptimum zwischen folgenden Grenzen zu liegen: 1,8÷2 % Al_2O_3 und 0,7÷1 % K_2O. TELEGIN, SIDOROW und SPULENKO[7] behaupten, daß die optimale Zusammensetzung auch noch eine Funktion der Druck- und Temperaturbedingungen sei: Bei Atmosphärendruck und unterhalb 450° sollen schon

[1] A. K. BREWER: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 74.
[2] C. F. POWELL, L. BRATA: Nature **131** (1933), 168.
[3] P. H. EMMETT: Twelfth Report of the Committee on Catalysis, S. 139. New York, 1940.
[4] M. Y. KAGAN, N. M. MOROZOW, O. M. PODUROWSKAJA: J. physic. Chem. URSS 8 (1936), 677.
[5] N. M. MOROZOW, M. Y. KAGAN: Acta physicochim. URSS 8 (1938), 459.
[6] M. M. JARLYKOW, M. L. DARASCHKEWITSCH: J. chem. Ind. URSS **12** (1935), 388.
[7] V. G. TELEGIN, N. V. SIDOROW, K. B. SPULENKO: J. angew. Chem. URSS **13** (1940), 823.

0,1 % Al_2O_3 genügen, während man bei 500° und 300 atm bis zu 5 % gehen müsse.

Love und Emmett[1] setzen dagegen die Wirksamkeit mit der von K_2O bedeckten Oberfläche des Katalysators in Beziehung und finden bei der Ammoniakzersetzung an Katalysatoren mit 0,4 % Al_2O_3 und verändertem Alkaligehalt ein Optimum dort, wo die besagte Teiloberfläche 30 % der gesamten beträgt (entsprechend 0,25 % K_2O). Dieser Gesichtspunkt, nicht so sehr die prozentuale Zusammensetzung zu berücksichtigen als vielmehr die Zusammensetzung der Oberfläche, scheint vor allem für das Kaliumoxyd sehr richtig zu sein; jedoch hängt wahrscheinlich die optimale von Kaliumoxyd bedeckte Oberfläche auch noch von der Menge des anwesenden Aluminiumoxyds ab. Wahrscheinlich sind genaue Studien über die beste Zusammensetzung solcher Katalysatoren in den Forschungslaboratorien der großen chemischen Werke durchgeführt worden, aber nicht bekannt geworden.

Man hat auch versucht, Eisen mit anderen Oxyden zu verstärken. Die interessanten Ergebnisse von Larson und Brooks[2] zu dieser Frage hinsichtlich der Ammoniaksynthese sind in Tabelle 43 zusammengestellt. Von allen verglichenen Oxyden sind 2 % zum geschmolzenen Eisenoxyd zugefügt worden. Man sieht, daß die Wirksamkeit des mit Oxyden vierwertiger Metalle verstärkten Katalysators noch höher ist als die des mit Aluminiumoxyd verstärkten. Allerdings hält dieser in der Alterungsprobe seine Wirksamkeit besser aufrecht. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß eine starke Zunahme der Wirksamkeit und vor allem der Beständigkeit durch die Oxyde hervorgebracht wird, die sich leicht in Eisenoxyd lösen, sei es in Form einer festen Lösung (z. B. Al_2O_3), sei es als Verbindung (z. B. SiO_2 unter Silikatbildung, MgO oder ZrO_2 unter Spinellbildung usw. Man muß dabei berücksichtigen, daß außer den Spinellen des Typus $Me^{II}M_2^{III}O_4$ auch solche vom Typ $Me_2^{II}Me^{IV}O_4$ existieren[3]).

Kürzlich hat Nielsen[4] eine Reihe von Resultaten über Katalysatoren veröffentlicht, die außer K_2O und Al_2O_2 auch noch CaO enthalten, hat aber leider ihre Zusammensetzung nicht mitgeteilt. Diese Katalysatoren sollen wirksamer und vor allem beständiger gegen thermische Alterung sein, als die nur mit K_2O und Al_2O_3 verstärkten. Bei der Röntgenuntersuchung der Katalysatoren vor der Reduktion konnten nur die Spinell-Linien gefunden werden und es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch in diesem Falle die Oxyde des Eisens, Calciums und Aluminiums chemisch verbunden bzw. in gemeinsamer fester Lösung vorliegen. Der größere Ionenradius des Calciumions läßt jedoch lediglich eine äußerst kleine Löslichkeit des Calciumoxyds in festem Zustand möglich erscheinen, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß das Calciumferrit kein Spinell ist.

Es gibt keine besonderen Untersuchungen über die Anwendung von Chromoxyd als Verstärker. Man findet einige Andeutungen in der Patentliteratur, wonach es scheint, daß in der amerikanischen Industrie Katalysatoren verwandt werden, die Cr_2O_3, zusammen mit anderen Oxyden (MgO und SiO_2), enthalten.

Abgesehen davon, daß in besonderen Fällen dieses Oxyd zu Nebenreaktionen führen kann, sollte es eigentlich ein sehr guter Verstärker auch für Katalysatoren der vorliegenden Art sein, ebenso wie für Nickel-, Kupfer- und

---

[1] K. S. Love, P. H. Emmett: J. Amer. chem. Soc. **64** (1942), 745.
[2] A. T. Larson, A. P. Brooks: Ind. Engng. Chem. **18** (1926), 1305.
[3] G. Natta, L. Passerini: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. **9** [6] (1929), 557.
[4] A. Nielsen: An Investigation on Promoted Iron Catalyst for the Synthesis of Ammonia. Kopenhagen, 1950.

Zinkoxydkatalysatoren sowie für die Eisenoxydkatalysatoren, die wir bei der Konversion von Wassergas in Gebrauch sahen (s. S. 527).

Ein ganz besonderer Eisenkatalysator für die Ammoniaksynthese ist der, den man durch Zersetzung und Reduktion *komplexer Ferrocyanide* erhält, insbesondere Ferriferrocyanid unter Zusatz der Ferrocyanide von Calcium, Kalium oder Aluminium und Kalium usw.[1]. In seiner Endzusammensetzung überwiegt im ganzen das Eisen über die anderen Bestandteile, besonders über Aluminium

Tabelle 43. *Ammoniakkatalyse bei 450°, 30 atm und der Raumgeschwindigkeit 5000.* (Nach LARSON und BROOKS.)

Verstärker (Gehalt: 2 Prozent des Fe_3O_4)	Prozent Ammoniak im Katalysegas	
	a) anfänglich	b) am Ende
Li_2O	2,3	2,2
Na_2O	3,2	3,3
K_2O	2,8	2,9
Cs_2O	1,3	1,3
BeO	2,5	2,3
MgO	3,9	3,0
CaO	1,6	0,7
SrO	1,3	0,6
BaO	1,6	0,9
B_2O_3	4,3	1,2
Al_2O_3	4,7	4,6
La_2O_3	3,4	3,3
SiO_2	4,9	4,3
ThO_2	4,9	4,4
ZrO_2	4,9	4,7
CeO_2	4,6	4,4

Anmerkung: „a) anfänglich" bedeutet sofort nach der Reduktion, „b) am Ende" bedeutet Wirksamkeit nach vierstündigem Erwärmen auf 550°.

und Kalium. Seine Wirksamkeit kann die der oben besprochenen Katalysatoren erreichen und sogar überschreiten. Er katalysiert nämlich die Synthesereaktion schon bei tieferen Temperaturen (400÷425° anstatt 450÷600° bei den normalen Katalysatoren) und erlaubt so, die Synthese bei geringeren Drucken (100 atm anstatt 250÷1000 atm) durchzuführen. Dieser Katalysator ist zwar wissenschaftlich noch wenig untersucht, wird aber für den Montecenis-Prozeß der Ammoniaksynthese schon weitgehend technisch verwendet. Seine beachtliche Wirkung wird mit zwei Dingen in Beziehung stehen: 1. der vollkommenen Homogenität der Katalysatormasse vor der Reduktion, da ja die verwandten Ferrocyanide von Fe, Al und K, Fe und K usw. alle miteinander isomorph sind[2], und 2. der Tatsache, daß während der Reduktion der Stickstoff der Cyangruppe als Ammoniak frei wird und so eine Art „Erinnerungsvermögen der Materie"

[1] A. MITTASCH, E. KUSS, O. EMERT: Z. anorg. allg. Chem. **170** (1928), 193. — A. MITTASCH, E. KUSS: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 159.

[2] J. F. KEGGIN, F. D. MILES: Nature **137** (1936), 577. — R. RIGAMONTI: Gazz. chim. ital. **68** (1938), 803.

in dem Adsorptionsvermögen des Kontaktes hervorbringt, das seine katalytische Wirksamkeit steigert. Solche Erscheinungen von „Erinnerungsvermögen" trifft man nämlich auch in anderen Fällen an (Methanolsynthese an ZnO, das aus dem Acetat stammt, Kohlenoxydkonversion an ZnO aus basischem Carbonat, Oxalat usw.).

Katalysatoren des Typs $Fe\text{-}Al_2O_3$ und $Fe\text{-}Al_2O_3\text{-}K_2O$ sind von EMMETT, GRAY und HANSFORD[1] auch für die Hydrierung der Olefine benutzt worden. Beim Äthylen findet die Hydrierung schon bei — 89° statt; zum Unterschied von der Ammoniaksynthese vermindert hier der Zusatz von Alkali die Wirksamkeit des Katalysators und hemmt die Hydrierung. Ein verstärkter Katalysator, in dem das Eisen 25 % der Oberfläche einnahm, hatte, bezogen auf die Einheit der Gesamtoberfläche, nur die Wirksamkeit von einem Sechzigstel des unverstärkten Katalysators.

In neuerer Zeit sind die mit Al_2O_3 und anderen Oxyden verstärkten Eisenkatalysatoren auch noch, und anscheinend mit technischen Erfolgen, bei der *Darstellung von Kohlenwasserstoffen* aus $CO + H_2$ nach der FISCHER-TROPSCH-Methode eingesetzt worden. Diese Versuche hatten in Deutschland begonnen und sind dann in USA vom Bureau of Mines fortgesetzt worden. Die Katalysatoren enthalten außer Fe, Al_2O_3 und K_2O auch noch andere Oxyde (B_2O_3, MgO usw.). Eine vollständige Auswertung der erhaltenen Resultate wäre zwar recht interessant, würde aber auch die Grenzen dieses Buches überschreiten. Wir führen hier das Buch von STORCH, GOLUMBIC und ANDERSON[2] auf, die diese Versuche im einzelnen diskutiert haben. Was den binären Katalysator $Fe\text{-}Al_2O_3$ betrifft, so haben wir ja schon auf S. 558 und 559 in Abb. 44 und 45 gesehen, daß die optimale Zusammensetzung bei etwa 50 % Al_2O_3 liegt.

Katalysatoren des Typs $Fe\text{-}Al_2O_3$ sind ferner von KOMORI[3] bei der Hydrierung von Fettsäuren zu Alkoholen benutzt worden. Er spricht von Mischungen der Oxyde Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cr_2O_3, die ein Maximum bei einem Gehalt von 50 Molprozent Al_2O_3 oder Cr_2O_3 aufweisen. Wegen des stark reduzierenden Milieus, das während der Reaktion vorherrscht, muß man jedoch vermuten, daß das Eisenoxyd zum mindesten teilweise zu metallischem Eisen reduziert ist und daß dieses dann das wirklich katalytische Agens ist. Ein solcher Katalysator soll die Eigenschaft haben, Ölsäure und Linolsäure zu Alkoholen zu hydrieren und dabei die Doppelbindungen wenigstens teilweise unangegriffen zu lassen.

d) Kupferkatalysatoren.

Katalysatoren auf Kupferbasis haben besondere Bedeutung für gewisse katalytische *Reduktionen organischer Stoffe*. Zum Unterschied von nickelhaltigen Katalysatoren, die häufig tiefgehende Hydrierungen unter Lösung von C-C-Bindungen hervorrufen, sind die Kupferkatalysatoren geeignet für die Reduktion der Aldehydgruppe, Ketogruppe, Carbonylgruppe von organischen Verbindungen, wobei in bestimmten Fällen aromatische Bindungen und manchmal sogar C = C-Doppelbindungen unangegriffen bleiben.

In noch höherem Maße als Nickel hat metallisches Kupfer die Tendenz zu sintern, und deswegen ist die Anwendung von Verstärkern hier von grundlegender

---

[1] R. C. HANSFORD, P. H. EMMETT: J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 1185. — P. H. EMMETT, J. B. GRAY: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 1338.

[2] H. H. STORCH, N. GOLUMBIC, R. B. ANDERSON: The FISCHER-TROPSCH and Related Syntheses. New York, 1951.

[3] S. KOMORI: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **43** (1940), 428B; **44** (1941), 740B; **45** (1942), 79B, 141B.

Wichtigkeit. Während beim Nickel die einfache Verteilung auf einem Träger (z. B. Kieselgur) ausreichen kann, um die Sinterung zu vermeiden, gilt für Kupfer nicht das gleiche. Katalysatoren aus reinem Kupfer auf Kieselgur haben keine für praktische Zwecke ausreichende Wirksamkeit. Beim Kupfer ist die Anwesenheit eines Verstärkers unentbehrlich, um die Sinterung zu vermeiden.

Dies stimmt auch mit dem überein, was wir früher feststellten, daß nämlich die Rekristallisationstendenz bei Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt stärker ist (Kupfer schmilzt bei 1083°, Nickel bei 1452°, Kupfer hat eine Brinellhärte von $28 \div 30$, Nickel von $70 \div 90$ kg/mm², die Bruchlast ist 23 kg/mm² für Kupfer und 49 kg/mm² für Nickel). Aus allen diesen Daten geht hervor, daß das Nickelgitter starrer ist als das Kupfergitter und deshalb weniger leicht die Form ändert und rekristallisiert.

Es gibt in der Literatur weniger Angaben über Kupferkatalysatoren als über Nickelkatalysatoren, obgleich die ersten für gewisse organische Reduktionen von großem Wert sind.

Die kleinere Empfindlichkeit des Kupfers im Vergleich mit Eisen und Nickel gegenüber sauerstoffhaltigen Giften kommt wahrscheinlich von der leichteren Reduzierbarkeit des Kupferoxyds, die ja schon bei Temperaturen wenig über 150° eintreten kann, so daß man bei Reaktionen oberhalb dieser Temperatur eine Oxydation des Kupfers nicht zu befürchten braucht, weil etwa gebildetes Oxyd sofort wieder reduziert wird. Übrigens scheint es, daß auch Kupferoxyd selbst bei Hydrierungen eine katalytische Wirksamkeit hat.

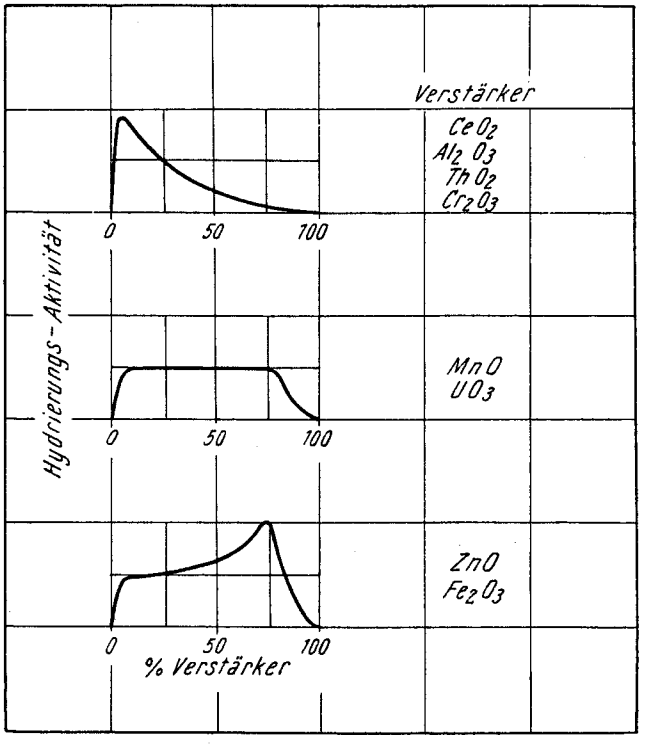


Abb. 47. Wirksamkeit von verstärkten Kupferkatalysatoren. (Nach Ipatieff und Corson.)

Im Gegensatz zum Kupfer wird Eisen für einige Reaktionen durch Wasserdampf vergiftet. Nickel und Eisen werden durch Spuren von Kohlenmonoxyd vergiftet (wegen ihrer Tendenz, Carbonyle zu bilden), während Kupfer gegen dieses Gift weniger empfindlich ist.

Ipatieff und Corson[1] haben eine Reihe von Kupferkatalysatoren mit verschiedenen Oxyden als Verstärkern bei der *Benzolhydrierung* untersucht. Die von ihnen geprüften Mischungen, die in Tabelle 44 aufgeführt sind, wurden meistens durch gemeinsame Fällung dargestellt. Als beste Verstärker haben sich in der angeführten Reihenfolge die Oxyde von Cer, Aluminium, Thorium und Chrom erwiesen. Interessant ist die Beobachtung der Autoren, daß die verschiedenen benutzten Verstärker sich je nach der Wirksamkeits-Zusammensetzungs-Kurve in drei Gruppen teilen lassen. Wie man aus Abb. 47 sieht, steigt die Wirksamkeit des Katalysators bei einigen und am deutlichsten bei den wirksamsten mit zunehmendem Verstärkergehalt rasch zu einem Maximum

[1] V. N. Ipatieff, B. B. Corson: J. physic. Chem. 45 (1941), 440.

und fällt dann langsam ab. Bei anderen steigt die Wirksamkeit rasch an, bleibt dann über eine beträchtliche Strecke konstant und fällt dann wieder auf Null. Bei der dritten Gruppe steigt die Wirksamkeit zuerst rasch und dann langsamer bis zu einem scharfen Maximum und fällt dann auf Null. Wir werden später bei den Katalysatoren Cu-Cr_2O_3 (S. 572) sehen, daß diese Kurven von der studierten Reaktion abhängen. Besonders interessant ist an dieser Arbeit von IPATIEFF und CORSON die Bestätigung des zu Beginn dieses Kapitels Gesagten, daß die besten Verstärker für Metalle die hochschmelzenden Oxyde sind.

Es sind noch verschiedene andere Arbeiten über Kupferkatalysatoren durchgeführt worden, von denen wir hier die wichtigsten betrachten werden.

Tabelle 44. *Benzolhydrierung (Gewichtsprozent) mit Kupferkatalysatoren mit Oxyden als Verstärker.* (Nach IPATIEFF und CORSON.)

Verstärker	Gewichtsprozent an Verstärker										
	0	0,1	0,5	1	5	10	25	50	75	90	100
CeO_2	0	10	35	30	51	46	36	16	9	3	0
Al_2O_3	0	14	36	37	38	34	24	15	9	3	0
ThO_2	0	13	28	30	38	35	22	9	7	2	0
Cr_2O_3	0	6	26	26	32	28	16	8	4	2	0
UO_3	0	3	10	12	27	27	30				
MnO	0	5	15	15	19	24	25	23	25	1	0
ZnO	0	2	6	9	17	20	18	29	46	2	0
Fe_2O_3	0	1	2	7	9	11	10	19	47	1	0
SiO_2	0	3	12	14	12	10	9	6	1	1	0
Kieselgur	0	3	11	12	15	13	10	3	1	0	0
BeO	0		8	8		8					
$BaCO_3$	0		7	8		7					
$SrCO_3$	0		3	2		0					
ZrO_2	0		2	3		1					

α) Cu-Cr_2O_3-Kontakte.

Unter allen Kupferkatalysatoren haben die mit Chromoxyd verstärkten eine besondere Bedeutung. Wie wir sehen werden, gehört nämlich zu dieser Gruppe das sogenannte „Kupferchromit" von ADKINS[1], das man durch Zersetzung von Kupferammoniumchromat erhält und weitgehend für technische Hydrierungen anwendet.

Dieser Katalysator ist besonders wirksam für die Hydrierung von Carbonylgruppen: Aldehyde und Ketone werden zu Alkoholen, Ester- und Carbonsäuren desgleichen, Amide zu Aminen reduziert. Er ist aber wenig wirksam für die Hydrierung von aromatischen Kernen und mäßig wirksam für doppelte und dreifache Bindungen, so daß man ihn für *selektive Hydrierungen* benutzen kann, z. B. zur Hydrierung von Carbonylgruppen in aromatischen Verbindungen, ohne den Benzolkern anzugreifen[2] oder zur Hydrierung von Furfurol zu Furfurylalkohol[3] oder auch zur Hydrierung von Butadien zu Butylen und Acetylen zu Äthylen[4].

---

[1] H. ADKINS: Reaction of Hydrogen with Organic Compounds. Wisconsin: Univ. of Wisconsin Press, 1937. — H. ADKINS, R. CONNOR: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1091. — R. CONNOR, K. FOLKERS, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1138.

[2] K. FOLKERS, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1095; **54** (1932), 1145.

[3] R. CONNOR, K. FOLKERS, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1138. — G. CALINGAERT, G. EDGAR: Ind. Engng. Chem. **26** (1934), 878.

[4] G. NATTA, R. RIGAMONTI, P. TONO: Chim. e Ind. **29** (1947), 235.

Durch Fällung einer Kupfersalzlösung mit ammoniakhaltigem Natrium- oder Ammoniumchromat erhält man ein Produkt, das nach Briggs[1] und Gröger[2] die Zusammensetzung haben soll: $CuCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 2\,NH_3$. Nach Calingaert[3] soll hingegen für die Bildung basischer Chromate sehr nahe die Formel gelten: $Cu(OH) \cdot NH_4 \cdot CrO_4$. Dieses Produkt zersetzt sich beim Erwärmen in eine Mischung von Chromoxyd und Kupferoxyd: $2\,Cu(OH) \cdot NH_4 \cdot CrO_4 = = Cr_2O_3 \cdot 2\,CuO + N_2 + 5\,H_2O$, welches ein sehr wirksamer Hydrierungskatalysator ist.

Nach Adkins[4] rührt die Aktivität dieses Katalysators vom Kupfer(II)oxyd her, das im Chromoxyd fein verteilt ist. Wenn dieses zum Kupfer(I)oxyd reduziert wird, was auch noch während des Gebrauchs bei der Druckhydrierung eintreten kann, so nimmt der vorher schwarze oder braune Katalysator eine rote Farbe an und wird unwirksam. Zum Beweis seiner Hypothese hat Adkins[5] gezeigt, daß der Katalysator seine Wirksamkeit vollständig verliert, wenn man ihn mit Salzsäure wäscht und so alles fein verteilte CuO entfernt und nur das als Chromit chemisch an Cr_2O_3 gebundene übrig läßt. Der Farbwechsel von schwarz nach rot kann jedoch nicht allein eine Reduktion, sondern auch eine Sinterung des reduzierten Kupfers anzeigen. Schon Pease[6] hatte nämlich beobachtet, daß das vollständig reduzierte Kupfer, um wirksam zu sein, eine braune Färbung haben muß, während es, wenn es sich durch Sintern desaktiviert, lebhaft rot wird. Katalysatoren aus Kupferchromit, die nach der Hydrierung braun sind, sind noch recht wirksam und können wieder verwandt werden. Übrigens folgt aus unveröffentlichten Versuchen des Verfassers, daß Alkalichloride für diesen Katalysator Gifte sind. Hiernach scheint es nicht so, als ob die von Adkins angeführten Versuche als Beweise seiner These gelten können.

Neuere Arbeiten von Strompe[7], Rabes und Schenck[8] und von Selwood und Mitarbeitern[9] dürften eher dafür sprechen, daß der aktive Bestandteil dieses Katalysators fein verteiltes metallisches Kupfer ist, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Oxyde bei tiefen Temperaturen keine hydrierende Wirkung haben. Nach Strompe[7] zeigt die Röntgenanalyse des Zersetzungsprodukts von Kupferammoniumchromat die Anwesenheit von Kupferoxyd und -chromit in nahezu äquimolekularer Menge an, wie man auch nach der oben angegebenen Gleichung erwarten sollte:

$$2\,Cu(OH) \cdot NH_4 \cdot CrO_4 = CuO + CuO \cdot Cr_2O_3 + N_2 + 5\,H_2O.$$

In gebrauchten Katalysatoren zeigt sich, daß das Kupferchromit in Kupfer(I)-chromit und das Kupferoxyd in metallisches Kupfer übergegangen sind. Dieses letztere ist jedoch hochdispers und gibt nur schwache Röntgenlinien, solange der Katalysator noch wirksam ist. Wenn er unwirksam und rot geworden ist, werden die Linien stark und zeigen eine beträchtliche Rekristallisation an.

Selwood und seine Mitarbeiter[9] kommen zu demselben Ergebnis durch Messung der magnetischen Suszeptibilität, und Rabes und Schenck[8] auf Grund

---

[1] S. H. C. Briggs: J. chem. Soc. (London) **83** (1903), 391.
[2] M. Gröger: Z. anorg. allg. Chem. **58** (1908), 412.
[3] G. Calingaert, G. Edgar: Ind. Engng. Chem. **26** (1934), 878.
[4] R. Connor, K. Folkers, H. Adkins: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1138. — H. Adkins, R. Connor: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1091. — H. Adkins: Reaction of Hydrogen with Organic Compounds. Wisconsin: Univ. of Wisconsin Press, 1937.
[5] H. Adkins, E. E. Bourgoyne, H. J. Schneider: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 2626.
[6] J. Pease: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 1196, 2235.
[7] J. D. Strompe: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 569.
[8] I. Rabes, R. Schenck: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52** (1948), 37.
[9] P. W. Selwood, F. N. Hill, H. Boardman: J. Amer. chem. Soc. **68** (1946), 2055.

thermodynamischer Betrachtungen über die Reduzierbarkeit von Kupfer-(II) oxyd und -chromit. Sie berücksichtigen dabei die Beobachtung von WÖHLER[1] sowie von SCHENCK und KURZEN[2], daß ein Zusatz von Cr_2O_3 zum CuO dessen Sauerstofftension erhöht. MIYAKE[3] hat wirklich beobachtet, daß die Reduktion des CuO im Chromitkatalysator bei 128° beginnt. Diese Temperatur erniedrigt sich sicherlich noch, wenn man unter Druck arbeitet, was praktisch bei Hydrierungen mit diesem Katalysator der Fall ist.

Natürlich ist die Reduktion des CuO nicht vollständig, vielmehr wird der Katalysator rot und unwirksam, wenn sie zu weit geht. Man kann daher feststellen, daß vom Standpunkt der Konstitution dieser Katalysator aus Kupfer besteht, das in einer Masse aus CuO, $CuO \cdot Cr_2O_3$ und $Cu_2O \cdot Cr_2O_3$ dispergiert ist.

Die Zersetzung des Kupferammoniumchromats muß mit großer Sorgfalt durchgeführt werden, denn wenn man auf zu hohe Temperaturen kommt oder die Reaktionswärme nicht geeignet abführt, so erhält man ein dunkelgraues Produkt von beträchtlich geringerer Wirksamkeit. Dies bedeutet wahrscheinlich die Bildung von besser kristallisiertem Kupferchromit[4].

Um die Gefahr der Sinterung hintanzuhalten, haben schon NATTA und ROBERTI[5] die Zersetzung des Chromats in wässeriger Lösung im Autoclaven vorgeschlagen, wobei die Reaktionswärme leicht abgeführt wird. Jedoch ist der auf nassem Wege erhaltene Katalysator weniger wirksam als der trocken zersetzte. RIENER[6] sowie ADKINS, BOURGOYNE und SCHNEIDER[7] haben aber ausgezeichnete Katalysatoren hergestellt, indem die Zersetzungstemperatur von 310° durch eine geschmolzene Metall-Legierung als Temperaturbad festgehalten wurde. Nach MIYAKE[3] soll die optimale Zersetzungstemperatur 280° C sein.

Um das Kupfer im zweiwertigen Zustand festzuhalten, haben CONNOR, FOLKERS und ADKINS[8] dem Chromit auch noch Barium-, Calcium-, Strontium- oder Magnesiumchromit beigemengt. Der aktivste Kontakt ist der mit Barium, den man mit gleichzeitiger Fällung der Chromate von Kupfer und Barium im molekularen Verhältnis von etwa 10 : 1 erhält. Die Wirksamkeit solcher Zusätze wird allerdings von einigen anderen Autoren[9] in Zweifel gezogen. Weiterhin haben wir gesehen, daß es nicht so wichtig ist, das Kupfer im zweiwertigen Zustand zu erhalten, wie ADKINS behauptete, als vielmehr seine sehr feine Verteilung in der Kontaktmasse aufrechtzuerhalten.

So ist ein ganz besonders wirksamer Katalysator von ADKINS, BOURGOYNE und SCHNEIDER[7] dadurch gewonnen worden, daß sie die Zersetzung des Chromats in sehr regelmäßiger Weise in einem durch ein flüssiges Legierungsbad auf 310° geheizten Apparat vornahmen. Das Zersetzungsprodukt wurde zunächst durch Waschen mit Essigsäure aktiviert, um Spuren unzersetzten Chromats zu ent-

---

[1] L. u. P. WÖHLER: Z. physik. Chem. **62** (1908), 440.
[2] R. SCHENCK, F. KURZEN: Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 106.
[3] R. MIYAKE: J. pharmac. Soc. Japan **68** (1948), 1.
[4] H. ADKINS, R. CONNOR: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1091. — W. A. LAZIER, H. R. ARNOLD: Org. Syntheses **19** (1939), 31. — G. CALINGAERT, G. EDGAR: Ind. Engng. Chem. **26** (1934), 878.
[5] G. NATTA, G. ROBERTI: It. Pat. 364503 (1938).
[6] T. W. RIENER: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 1130.
[7] H. ADKINS, E. E. BOURGOYNE, H. J. SCHNEIDER: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 2626.
[8] R. CONNOR, K. FOLKERS, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1138.
[9] R. MIYAKE: J. pharmac. Soc. Japan **68** (1948), 1. — A. SCIPIONI: Chim. e Ind. **31** (1949), 277.

fernen, und dann im Autoclaven bei 100° C und 300 atm rasch mit Wasserstoff behandelt. Es findet dann eine partielle Reduktion des CuO statt. Der fertige Katalysator ist nämlich pyrophor. Mit einem so hergestellten Kontakt kann man Ketone bei Zimmertemperatur und Ester bei 80° hydrieren.

Eine Frage, die nicht gründlich untersucht ist, ist die, wie die Wirksamkeit des Katalysators von seiner *Zusammensetzung* abhängt. Die Zusammensetzung des Niederschlags muß nämlich je nach den Fällungsbedingungen verschieden sein. Adkins und Mitarbeiter[1] haben gefunden, daß Katalysatoren mit einem Molverhältnis $CuO : Cr_2O_3$ kleiner als 1 besser sind als andere mit diesem Verhältnis über 1. Es fehlen jedoch hierüber systematische Studien.

Dagegen sind solche Studien durchgeführt worden für Katalysatoren, die durch gemeinsame Fällung der Salze von Kupfer und Chrom mit Alkalicarbonaten entstehen. Nach Connor, Folkers und Adkins[2] sowie Scipioni[3] ist diese Art von Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit den durch Zersetzung des Kupferammoniumchromats erhaltenen gleichwertig (jedoch den wie oben nach Riener sowie Adkins, Bourgoyne und Schneider dargestellten unterlegen). Scipioni[3] hat damit Hydrierungsversuche an Furfurol zwischen sehr weiten Grenzen des Verhältnisses $CuO : Cr_2O_3$ durchgeführt. Nach seinen in Tabelle 46 wiedergegebenen Ergebnissen soll das Optimum bei einem Gehalt von $30 \div 35\%$ Cr_2O_3 liegen, was einem Molverhältnis $CuO : Cr_2O_3$ von 4 : 1 bis 3,5 : 1 entspräche, also viel höheren Werten, als sie Adkins für die aus Chromat gewonnenen Katalysatoren gefunden hat.

Nun sind aber von Ipatieff[4] vollständig abweichende Ergebnisse erhalten worden. Wir haben sie schon gelegentlich der Hydrierung von Benzol in der Dampfphase an Katalysatoren $Cu\text{-}Cr_2O_3$ (s. S. 568) besprochen. Er findet nämlich, daß reines (spektralreines) Kupfer unwirksam ist, aber bei Zusatz wachsender Mengen wirksam wird, und daß seine Wirksamkeit bei etwa 5% Cr_2O_3 (Tabelle 45) durch ein Maximum geht. Der Unterschied in den Ergebnissen der beiden Autoren ist der verschiedenen Arbeitsweise zuzuschreiben oder noch wahrscheinlicher der Verschiedenheit der untersuchten Reaktion: Hydrierung von Carbonylgruppen im einen Falle, von Benzolkernen im anderen.

Ipatieff hat ferner gezeigt, daß der Zusatz minimaler Mengen von *Nickel* die Wirksamkeit noch weiter steigert; schon mit 0,005% Nickel erreicht man eine Zunahme um 50%. Wir haben über diesen außergewöhnlichen Effekt schon bei den Katalysatoren Cu-Ni (s. S. 440) gesprochen.

Im Gegensatz zu anderen Kupferkatalysatoren werden die $Cu\text{-}Cr_2O_3$-Katalysatoren bei Dehydrierungen nur wenig verwandt. Nach Balandin und Mitarbeitern[5] können sie zur Darstellung von Styrol aus Äthylbenzol dienen. Über die Synthese von Äthylacetat aus Äthanol werden wir später (s. S. 576) sprechen.

---

[1] H. Adkins, E. E. Bourgoyne, H. J. Schneider: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 2626.

[2] R. Connor, K. Folkers, H. Adkins: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 2012.

[3] A. Scipioni: Chim. e Ind. **31** (1949), 277.

[4] V. N. Ipatieff: Nat. Petroleum News **32** (1940), N. 32, R. 280; Science **61** (1940), 605; Chim. et Ind. **45** (1941), 103. — V. N. Ipatieff, B. B. Corson, I. D. Kurbatow: J. physic. Chem. **43** (1939), 589; **44** (1940), 670. — V. N. Ipatieff, B. B. Corson: J. physic. Chem. **45** (1941), 440.

[5] A. A. Balandin, N. D. Zelinsky, G. M. Marukyan: J. Chim. appl. URSS **14** (1941), 161. — A. A. Balandin, G. M. Marukyan: J. Chim. appl. URSS **19** (1946), 623.

Während Chrom in kleinen Mengen ein ausgezeichneter Verstärker für andere Kontakte der Methanolsynthese ist (z. B. für Zinkoxydkontakte), beschleunigt seine Anwendung als alleiniger Zusatz zum Kupfer Nebenreaktionen infolge seiner dehydratisierenden Eigenschaften.

Tabelle 45. *Hydrierung von Benzol und Isopenten in der Gasphase mit Cu-Cr_2O_3-Kontakten.* (Nach IPATIEFF.)

Gewichtsprozent Cr_2O_3	Prozent Benzol hydriert (225° C, Kontaktzeit 90 sec)	Prozent Isopenten hydr. (75° C, Kontaktzeit 10 sec)
0	0	0
0,05	—	46
0,1	3	51
0,5	13	—
1,0	13	79
2,5	—	96
5,0	16	—
10	14	—
25	8	85
50	4	66
75	2	40
90	1	—
99	0	—
100	0	0

Tabelle 46. *Hydrierung von Furfurol in flüssiger Phase mit Katalysatoren Cu-Cr_2O_3 verschiedener Zusammensetzung.* (Nach SCIPIONI.)

Prozent Cr_2O_3	Prozent Furfurol hydriert in 25 min	Prozent Cr_2O_3	Prozent Furfurol hydriert in 25 min
—	9,1	23,0	58,0
1,00	11,6	31,0	77,5
3,75	15,9	36,5	78,5
5,0	19,2	47,8	62,5
6,0	21,7	61,0	46,0
8,5	27,5	62,8	44,0
17,5	46,0	86,0	12,5

BROWN und GALLOWAY[1] erhielten nämlich mit einem Katalysator 6 Cu zu 1 Cr_2O_3 die folgenden Resultate bei einem Druck von $CO + H_2$ von 180 atm. Die Zahlen bedeuten Gewichtsprozent Produkt bezogen auf die verarbeitete Mischung.

Temperatur	Methanol	Dimethyläther
265,5°	7,2	3,1
285,5°	14,3	6,1
305,0°	23,8	22,3
337,0°	18,4	22,0
353,0°	12,4	14,5

NATTA und Mitarbeiter[2] haben kürzlich das Verhalten eines Katalysators der Zusammensetzung CuO-Cr_2O_3, der durch thermische Zersetzung von basi-

[1] R. L. BROWN, A. E. GALLOWAY: Ind. Engng. Chem. 22 (1930), 175.
[2] G. NATTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON: Chim. e Ind. 37 (1955), 1015.

schem Kupferammoniumchromat bei der niedrigst möglichen Temperatur hergestellt worden war, bei der Methanolsynthese untersucht. Dieser, im Temperaturintervall zwischen 290 und 330° und 220 atm angewandte Katalysator wird teilweise in eine Mischung von Cu und Cr_2O_3 reduziert, besitzt eine höhere Aktivität als solche, die nur aus CuO oder Cr_2O_3 bestehen, und ist alterungsbeständiger. Die an dem durch Kondensation bei 0° C erhaltenen Rohmethanol durchgeführten Analysen ergaben die folgenden Werte: Freie Säure = 0 g/l; Ester (ausgedrückt als Methylacetat) = 0,1 g/l; Carbonylverbindungen (ausgedrückt als Aceton) = 0,2 g/l.

Trotz der Selektivität dieser Katalysatoren besitzen sie nur begrenztes praktisches Interesse infolge ihrer im Vergleich zu den ZnO-haltigen Katalysatoren niedrigen Aktivität und ihrer Empfindlichkeit gegen Vergiftung.

β) Cu-Al_2O_3-Kontakte.

Im Gegensatz zum Chromoxyd wird Aluminiumoxyd nur wenig als Verstärker des Kupfers benutzt. Außer den schon zitierten Versuchen von IPATIEFF[1] (s S. 568) erwähnen wir die Versuche des gleichen Verfassers zusammen mit HAENSEL[2] über die Ketonhydrierung und die mit MONROE[3] über die Methanolsynthese aus CO_2 und H_2, die schon bei 285° mit praktisch quantitativer Ausbeute (94%) verlaufen soll. Interessant ist der Befund, daß man mit demselben Katalysator aus CO und H_2 viel kleinere Ausbeuten (43%) und daneben beachtliche Mengen von Dimethyläther (41%) erhält. Aus CO_2 und H_2 bildet sich das letztgenannte Produkt hingegen nicht, wahrscheinlich weil sich bei der Methanolsynthese in diesem Falle Wasser bildet, das thermodynamisch auf die Bildung von Dimethyläther ungünstig einwirkt.

F. E. SMITH[4] hat beobachtet, daß ein mit 5% Al_2O_3 verstärktes Kupfer ein guter Katalysator ist, wenigstens in dem von ihm studierten Fall der Wassersynthese aus $O_2 + 2\,H_2$ bei 75÷180°. Auch hatte TSUTSUMI[5] mit einem ähnlichen Katalysator (Cu + 10% Al_2O_3) gute Ergebnisse bei der Benzolhydrierung.

LENTH und DU PUIS[6] haben einen auf besondere Weise hergestellten Cu-Al_2O_3-Katalysator beschrieben. Kupfercarbonat und Aluminiumhydroxyd werden zusammen gefällt, bei 1000° zur Bildung des Spinells $CuO \cdot Al_2O_3$ calciniert und dann mit Wasserstoff bei 200° reduziert. Mit diesem Katalysator haben sie ausgezeichnete Ergebnisse bei der hydrierenden Spaltung von Zuckern erhalten. Nach der Darstellungsmethode muß hier das Kupfer in hochdisperser und auch ziemlich beständiger Form vorliegen. Wenn auch kein anderer Forscher diesen Katalysator ausprobiert hat, so ist doch zu vermuten, daß er auch bei anderen Hydrierungen sich als nützlich erweisen kann, besonders solchen, die gewöhnlich durch Kupferchromit katalysiert werden.

γ) Cu-MgO-Kontakte.

Mit Magnesiumoxyd verstärktes Kupfer ist für Hydrierung und für Dehydrierung sehr tauglich. TAYLOR und JORIS[7] haben beobachtet, daß ein aus zusammengefällten Hydroxyden im Molverhältnis $Cu(OH)_2 \cdot 4\,Mg(OH)_2$ durch Reduktion

---

[1] V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON: J. physic. Chem. **45** (1941), 440.
[2] V. N. IPATIEFF, V. HAENSEL: J. Amer. chem. Soc. **64** (1942), 520.
[3] V. N. IPATIEFF, G. S. MONROE: J. Amer. chem. Soc. **67** (1948), 2168.
[4] F. E. SMITH: J. physic. Chem. **32** (1928), 719.
[5] S. TSUTSUMI: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 360.
[6] C. W. LENTH, R. N. DU PUIS: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 152.
[7] H. S. TAYLOR, E. E. JORIS: Bull. Soc. chim. Belgique **46** (1937), 241.

im Wasserstoffstrom gewonnener Kontakt fähig ist, Äthylen bei 0° und Benzol bei 225° zu hydrieren und Cyclohexan zwischen 330 und 460° ohne Nebenreaktionen zu dehydrieren.

TAKAYASU[1] hat die Dehydrierung aliphatischer Alkohole zu Aldehyden mit Katalysatoren verschiedenen Kupfergehaltes durchgeführt. Die besten Resultate erhielt man mit großen Verhältnissen Cu : MgO, denn wenn die Menge des Magnesiumoxyds unter den Versuchsbedingungen (300÷400°) zu groß wird, so tritt auch eine dehydratisierende Wirkung auf. Schon früher hatten CHRISTIANSEN und HUFFMAN[2] die Zersetzung von Methanol mit Wasserdampf an solchen Katalysatoren studiert. Nach ihren Ergebnissen soll ein schwaches Maximum der Wirkung bei Verhältnissen Mg : Cu zwischen 2 : 2 und 2 : 1 liegen. Die Aktivierungsenergie soll für alle untersuchten Katalysatoren (von etwa 30÷100% Cu) dieselbe sein.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die beachtliche Wirksamkeit dieser Katalysatoren mit einer röntgenographisch von RIGAMONTI[3] entdeckten Tatsache in Beziehung steht. CuO, das im monoklinen System kristallisiert, löst sich im kubischen Magnesiumoxyd bis zu etwa 25 Molprozent und bildet in noch höheren Konzentrationen mit ihm eine Verbindung, die röntgenographisch aufgefunden, aber in ihrer genauen Zusammensetzung noch nicht bekannt ist. Da sich die feste Lösung und auch die Verbindung bei der gemeinsamen Fällung der basischen Carbonate oder Hydroxyde und nachfolgender Erhitzung bilden, ist es sehr wahrscheinlich, daß sie sich auch bei der Methode von TAYLOR vor der Reduktion gebildet hatte. Dies würde dann dazu führen, daß nach der Reduktion eine äußerst feine Verteilung des Kupfers und Magnesiumoxyds auftritt, wie wir das ähnlich bei den Katalysatoren Fe-Al_2O_3 aus der Reduktion der festen Lösungen von Fe_2O_3 und Al_2O_3 (S. 562) gesehen haben oder bei den durch Reduktion von Nickelchromat oder anderen Nickelsalzen entstandenen Nickelkatalysatoren (S. 555).

Diese Kupfer-Magnesiumoxyd-Katalysatoren verdienen also wohl eine gründlichere Untersuchung.

δ) *Katalysatoren Cu-V_2O_3, Cu-MoO_2, Cu-Ce_2O_3, Cu-ThO_2, Cu-ZrO_2, Cu-UO_2.*

Katalysatoren Cu-V_2O_3 und Cu-MoO_2 sind für die Hydrierung von Fettsäuren zu Alkoholen[4] verwendet worden, bieten aber keinen Vorteil gegenüber den oben (S. 569) besprochenen Cu-Cr_2O_3. Ein sehr eigentümliches Verhalten zeigen aber die Katalysatoren Cu-Ce_2O_3, Cu-ThO_2, Cu-ZrO_2 und Cu-UO_2 bei der *Zersetzung des Äthylalkohols.* Während reines Kupfer sozusagen ausschließlich Acetaldehyd und Wasserstoff liefert, ergibt nach russischen Autoren[5] der Zusatz

---

[1] M. TAKAYASU: J. chem. Soc. Japan **64** (1943), 457. — S. KOMATSU, M. TAKAYASU: J. chem. Soc. Japan **64** (1943), 696.

[2] J. A. CHRISTIANSEN, J. R. HUFFMAN: Z. physik. Chem., Abt. A **151** (1930), 269.

[3] R. RIGAMONTI: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. (8) **2** (1947), 446.

[4] J. SAUER, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 1.

[5] B. N. DOLGOW, M. N. KOTON, S. L. LELTSCHUK: J. chem. Ind. URSS **12** (1935), 1066; Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **5** (1935), 1611; Ind. org. Chem. URSS **1** (1936), 70. — B. N. DOLGOW, M. M. KOTON: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (68) (1936), 1444. — M. M. KOTON: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (68) (1936), 1291. — B. N. DOLGOW, M. M. KOTON, N. W. SSIDOROW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (68) (1936), 1456. — N. M. ABRAMOWA, B. N. DOLGOW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **7** (69) (1937), 1009; J. allg. Chem. URSS **9** (1939), 1976. — M. M. KOTON: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **7** (69) (1937), 2188. — P. IWANNIKOW, JE. JA. GAWRILOWA: J. chem. Ind. URSS **12** (1935), 1256; Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **9** (1936), 490, **11** (1938), 981. — P. IWANNIKOW: J. Chim. appl. URSS **13** (1940), 1138.

der genannten Oxyde auch in kleinem Prozentsatz (0,1÷0,5 %) vorwiegend Äthylacetat in recht hohen Ausbeuten bei relativ niedrigen Temperaturen (250÷270°). Da diese Temperaturen mit denen zusammenfallen, bei denen Kupfer allein nur Acetaldehyd und Wasserstoff gibt, so entsteht logischerweise die Frage, ob sich nicht das Äthylacetat in einer an den mehrwertigen Oxyden verlaufenden Folgereaktion nach Art der CANNIZZAROschen Reaktion bildet. Da in diesem Fall die Wirkung der beiden Komponenten verschieden und nacheinander aufträte, so läge dann ein aus mehreren Katalysatoren *zusammengesetzter Kontakt* vor. Aber auch dann ist nicht auszuschließen, wenn nicht sicher, daß die mehrwertigen Oxyde von hohem Schmelzpunkt eine strukturelle Verstärkung des Kupfers bewirken.

Eine Neigung des Kupfers, katalytisch durch Dehydrierung von Alkoholen Ester hervorzubringen, offenbaren auch Zusätze von Chromoxyd und Aluminiumoxyd[1] sowie Manganoxyd[2]. Ihre Wirkung ist indessen geringer als die der oben genannten Oxyde.

Neuerdings kommen LELTSCHUK und Mitarbeiter[3] nach Untersuchung verschiedener anderer Oxyde zu dem Ergebnis, daß die guten Verstärker für die Esterbildung aus Alkohol die Oxyde der Elemente der vierten und sechsten Gruppe des periodischen Systems sind. Die der achten Gruppe haben nur geringe Wirkung und begünstigen Nebenreaktionen (Dehydrierung zum Aldehyd und dessen Zersetzung in CO und Kohlenwasserstoff). Oxyde der dritten Gruppe liegen dazwischen und sind um so besser, je höher ihr Atomgewicht ist. Die beste Wirksamkeit erreicht man im ganzen mit 0,1 % Uran. Dieselben Verfasser geben auch einen Reaktionsmechanismus an, der von dem obigen etwas abweicht. Genauer gesagt nehmen sie an, daß der in erster Phase durch Dehydrierung des Alkohols gebildete Acetaldehyd sich auf Kosten von etwas Wasserdampf zu Essigsäure oxydiert und diese dann mit einer zweiten Molekel Alkohol unter Esterbildung reagiert, wobei eine Molekel Wasser wieder gebildet wird.

Wenn man, wiederum nach diesen Autoren, die Menge des Verstärkers variiert, so beobachtet man, daß die Ausbeute zunächst ansteigt, aber dann wieder kleiner wird. Die optimale Konzentration hängt von der Art des Verstärkers ab.

LELTSCHUK und andere haben auch mit *zwei* Verstärkern gearbeitet[4], indem sie den Mischungen $Cu\text{-}Al_2O_3$ und $Cu\text{-}Ce_2O_3$ ein zweites Oxyd zusetzten, ohne jedoch zu interessanten Ergebnissen zu gelangen. In manchen Fällen haben sie einen Verstärkereffekt gefunden. Wenn man jedoch bedenkt, daß dehydrierende, dehydratisierende und kondensierende Agenzien zugegen sind, so ist es klar, daß die optimale Ausbeute von einer geeigneten Dosierung aller drei Wirkungen abhängig ist. Außerdem können die Ergebnisse dieser Versuche auch noch durch einen anderen Einfluß verfälscht sein. Der Katalysator besteht hauptsächlich aus Kupferoxyd mit Zusatz anderer Oxyde, über das man Alkoholdämpfe streichen läßt. Während der ersten Periode tritt eine Reduktion des Kupferoxyds und

---

[1] M. Y. KAGAN: Ind. org. Chem. URSS 1 (1936), 394. — S. L. LELTSCHUK, M. W. WELTISTOWA, JE. A. BORISSOWA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **11** (1938), 56. — S. L. LELTSCHUK, M. W. WELTISTOWA: Ind. org. Chem. URSS 4 (1937), 147, 245.

[2] M. I. USCHAKOW, A. D. TSCHINAJEWA: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1941**, 139. — D. N. WASSKEWITSCH, T. F. BULANOWA: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 8 (70) (1938), 1091.

[3] S. L. LELTSCHUK: C. R. Acad. Sci. URSS **49** (1945), 652. — S. L. LELTSCHUK, D. N. WASSKEWITCH, A. P. BELENKAYA, F. A. DASHKOVSKAYA: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1946**, 191.

[4] S. L. LELTSCHUK, A. A. BALANDIN, D. N. WASSKEWITSCH, I. I. GROVE: J. Chim. appl. URSS **17** (1944), 60. — S. L. LELTSCHUK, D. N. WASSKEWITSCH, A. P. BELENKAY, F. A. DASHKOVSKAYA: Bull. Acad. Sci. URSS **1947**, 235.

infolgedessen eine Oxydation des Alkohols zum Aldehyd und auch zur Essigsäure ein, und zwar besonders reichlich am Anfang. Solange nun das Kupferoxyd nicht vollständig reduziert ist, wird sich diese Oxydation in den Reaktionsprodukten bemerkbar machen und so die Ergebnisse fälschen. Erst nach einer hinreichend langen Zeitdauer, wenn alles Kupferoxyd reduziert ist, kann man den Einfluß der Verstärker auf die Esterbildung untersuchen und mit Sicherheit von einer Lenkung der Kontaktwirkung in dieser Richtung sprechen.

Die direkte Bildung von Ester aus Alkohol ist auch am Methylalkohol aufgefunden worden. Nach FROLICH und Mitarbeitern[1] soll Kupfer mit 15 Molprozent ZnO eine Ausbeute von 80% Methylformiat liefern (s. Abb. 49).

Katalysatoren mit etwa 0,1% ThO_2 oder CeO_2 sollen auch bei der Dehydrierung von Methylalkohol zu Formaldehyd sehr wirksam sein[2].

ε) *Katalysatoren Cu-ZnO und Cu-ZnO-Cr_2O_3.*

Ein besonderer Platz gebührt den Katalysatoren auf Kupferbasis (Cu-Cr_2O_3, Cu-ZnO, Cu-ZnO-Cr_2O_3) für die *Methanolsynthese* aus $CO + 2\,H_2$, und zwar wegen der Wichtigkeit des Problems und wegen der großen Zahl der darüber angestellten Untersuchungen. Versuche über diese Synthese mit durch verschiedene Oxyde verstärktem Kupfer sind von AUDIBERT und RAINEAU[3] ausgeführt worden. Sie fanden, daß die höchste Wirksamkeit den Mischungen Cu-ZnO zukommt, dann folgen der Reihe nach Cu-BeO, Cu-Cr_2O_3, Cu-MnO, Cu-Al_2O_3 und Cu-ZrO_2. Nach dem Altern hingegen waren die wirksamsten Mischungen die mit BeO und mit Cr_2O_3.

Wir haben schon auf S. 573 die Cu-Cr_2O_3-Katalysatoren für die Methanolsynthese behandelt und dabei festgestellt, daß sie wegen ihrer Gift- und Wärmeempfindlichkeit und ihrer Neigung, auch die Bildung von Dimethyläther zu katalysieren, von geringer Bedeutung sind. Ganz anders die Katalysatoren Cu-ZnO-Cr_2O_3, in denen sowohl das Kupfer wie das Zinkoxyd katalytisch wirksame Stoffe für die Methanolsynthese sind und das Chromoxyd als Verstärker wirkt. In diesen Katalysatoren ist vielleicht die dehydratisierende Wirkung des Chromoxyds durch die Anwesenheit von Zinkoxyd vermindert, mit dem es wahrscheinlich zu Zinkchromit verbunden ist, und wahrscheinlich deshalb sind diese Katalysatoren so brauchbar für die Methanolsynthese, solange man die Anwesenheit von Spuren von Schwefelverbindungen vermeidet, die das Kupfer rasch vergiften. Während jedoch der Schwefel die Wirksamkeit von Kupferchromit vernichtet, vermag er dies nicht bei Katalysatoren, die außerdem noch Zinkoxyd enthalten.

Von beträchtlichem Interesse ist die Untersuchung der Katalysatoren Cu-ZnO nicht nur, weil sie sehr wirksam sind, sondern auch, weil sie das Objekt von Sonderuntersuchungen verschiedener Experimentatoren gebildet haben. Sie sind besonders bei der Synthese und der Zersetzung des Methanols geprüft worden. Im Gegensatz zu dem allgemeinen Falle eines Gleichgewichts zwischen organischen Stoffen findet man im Falle des Methanols wegen der Sekundärreaktionen meist *keinen* Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Spaltung und der Synthese. Ein bei der Spaltung hochaktiver Katalysator kann also für die Synthese sich als ganz schlecht erweisen. Da außerdem die Synthese meist unter Hochdruck (über 100 atm), die Zersetzung aber bei gewöhnlichem Druck durchgeführt wird, so können bei der Zersetzung Reaktionen auftreten, die praktisch bei

[1] P. K. FROLICH, M. R. FENSKE, D. QUIGGLE: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 694.
[2] J. C. GHOSH, J. B. BATZI: J. Indian chem. Soc. **3** (1936), 415.
[3] E. AUDIBERT, A. RAINEAU: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 1105.

der Synthese nicht vorkommen. Dies folgt einfach aus der verschieden großen Verschiebung der Affinität mit dem Druck bei Reaktionen, bei denen die Änderung der Molzahl verschieden ist. Zum Beispiel bildet sich oft bei der Zersetzung Formaldehyd und Methylformiat, die bei der Synthese höchstens in Spuren auftreten.

So kommt es, daß wir bei der Synthesereaktion zwar eine regelmäßige Veränderung der Wirksamkeit mit der Zusammensetzung des Katalysators beobachten, daß dies aber bei der Zersetzung durchaus nicht der Fall ist. Deren Resultate sind nichtsdestoweniger von Interesse wegen der selektiven Wirkung der verschiedenen Katalysatorkomponenten auf die verschiedenen Spaltungsreaktionen. Eine solche Selektivität tritt bei der Synthese von Methanol aus CO und H_2 nicht in Erscheinung.

Nach FROLICH und Mitarbeitern[1] zersetzt reines Kupfer Methylalkohol mit beträchtlicher Geschwindigkeit zu Formaldehyd, und dieser geht zum großen Teil durch Oxydoreduktion in Methylformiat über und zersetzt sich nur zum kleinen Teil in CO und H_2. Dagegen spaltet Zinkoxyd den Methylalkohol vorwiegend in CO und H_2.

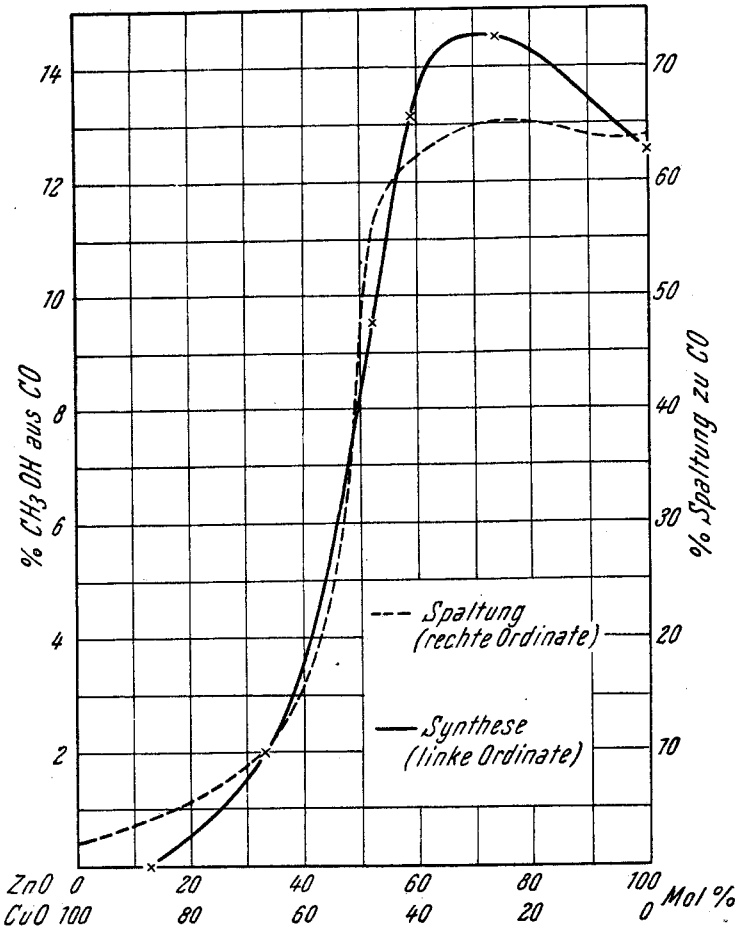


Abb. 48. Spaltung von Methanol bei 360° C und 1 atm und Synthese bei 350° C und 204 atm am gleichen Katalysator ZnO-CuO. (Nach FROLICH und Mitarbeitern.)

Trotz dieser verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten hat FROLICH[2] beobachtet, daß die Kurve des bei der Synthese verbrauchten Kohlenoxyds und die des bei der Methanolspaltung gebildeten einen analogen Gang mit der Zusammensetzung des Katalysators aufweisen (Abb. 48).

Das Wirkungsmaximum für die Reaktion

$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

tritt bei einer Zusammensetzung von etwa 70% ZnO und 30% CuO ein, und zwar für die Reaktion in beiden Richtungen. Dieser Parallelismus im Verhalten der Katalysatoren ist nur vorhanden, wenn man die beiden entgegengesetzten Reaktionen vergleicht, die zur Bildung oder zum Verbrauch von Kohlenoxyd führen. Wenn man dagegen die *Gesamtmenge* des gebildeten und des gespaltenen Methanols vergleicht, so ist das Verhalten ganz verschieden. Katalysatoren mit hohem Kupfergehalt geben noch eine hohe Spaltungsgeschwindigkeit des Metha-

[1] P. K. FROLICH, M. R. FENSKE, D. QUIGGLE: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 694.
[2] P. K. FROLICH, M. R. FENSKE, P. S. TAYLOR, C. A. SOUTHWICK: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 1327.

nols, während die Synthesegeschwindigkeit klein ist. Bei der Spaltung bildet sich aber diesmal nicht vorwiegend Kohlenoxyd, wie im vorigen Falle, sondern größtenteils Formaldehyd oder Methylformiat (Abb. 49).

Der Parallelismus würde auch noch für kupferreiche Katalysatoren bemerkbar sein, wenn man die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd mit der Hydrierung von Formaldehyd zu Methanol vergleichen würde. Dann würde man bemerken, daß die maximale Wirksamkeit sich gegen die kupferreichen Katalysatoren hin verschiebt.

Ähnliche Resultate haben auch KOSTELITZ und HÜTTIG[1] erhalten, die Methanolspaltungsversuche bei verschiedenen Temperaturen (270÷320°) mit Mischungen Cu-ZnO verschiedener Zusammensetzung gemacht haben. Es ist ihnen nicht gelungen, eine Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen und daraus die Aktivierungsenergie zu berechnen. Aus ihren Versuchen geht aber immerhin hervor, daß die Mischkatalysatoren wirksamer sind als die reinen Komponenten. HÜTTIG schreibt dies bei den kupferreichen Katalysatoren vorwiegend einer strukturellen Verstärkung und bei den zinkoxydreichen einer synergetischen Verstärkung zu.

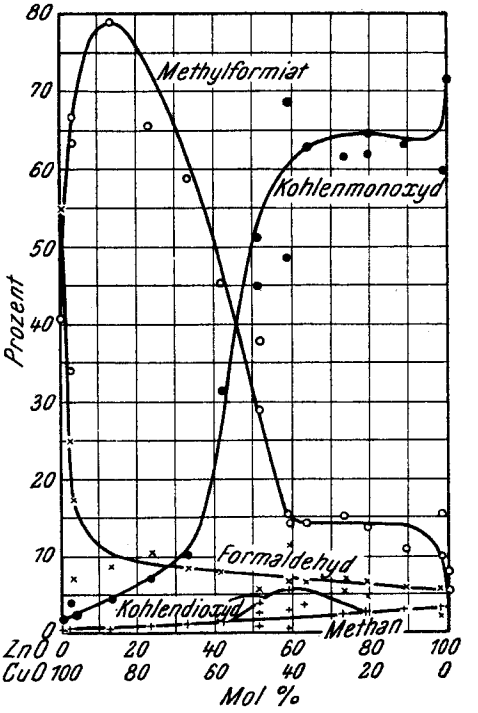


Abb. 49. Gesamte Methanolspaltung durch ZnO-CuO-Kontakte, nach Produkten gesondert. (Nach FROLICH und Mitarbeitern.)

Eine interessante Erscheinung an den Kupfer-Zink-Katalysatoren der Methanolsynthese haben ABORN und DAVIDSON[2] gefunden. Sie untersuchten mit Röntgenpräzisionskammern die von FROLICH benutzten Katalysatoren. Mit zunehmendem Gehalt an ZnO vergrößert sich die Elementarzelle des Kupfers, weil unter Bildung von Mischkristallen Cu-Zn (α-Messing) Zinkoxyd mitreduziert wird. Andererseits wird bei großen Kupfergehalten auch das Zinkoxydgitter aufgeweitet, während das Achsenverhältnis konstant bleibt. Nach den genannten Autoren soll dies davon kommen, daß im Zinkoxydgitter metallisches Kupfer und Zink sich lösen oder dispergieren. Auch russische Autoren[3] haben die Bildung von α-Messing beobachtet, nicht jedoch die Deformation des Zinkoxydgitters.

Leichter als mit Wasserstoff und Kohlenoxyd kann die Reduktion des Zinkoxyds mit Methylalkoholdampf eintreten, also gerade bei der betrachteten Katalyse. Das geht aus den untenstehenden von FROLICH und Mitarbeitern[4] berechneten Werten der freien Energie bei der Temperatur von 360° C hervor:

1. $^1/_3\,CH_3OH + ZnO = {}^1/_3\,CO_2 + Zn + {}^2/_3\,H_2O$ $\quad \Delta F = 14.526$
2. $CH_3OH + ZnO = CO_2 + 2\,H_2 + Zn$ $\quad \Delta F = 8.188$
3. $H_2 + ZnO = H_2O + Zn$ $\quad \Delta F = 17.696$
4. $CO + ZnO = CO_2 + Zn$ $\quad \Delta F = 13.708$

[1] O. KOSTELITZ, G. F. HÜTTIG: Kolloid-Z. **67** (1934), 265.
[2] R. H. ABORN, R. L. DAVIDSON: J. physic. Chem. **34** (1930), 522.
[3] A. W. FROST, R. Y. IVANNIKOW, M. I. SCHAPIRO, N. N. SOLOTOW: Acta physicochim. URSS **1** (1934), 511. — N. N. SOLOTOW, M. SCHAPIRO: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **4** (1934), 679. — K. N. IWANOW: Acta physicochim. URSS **1** (1934), 493.
[4] P. K. FROLICH, M. R. FENSKE, D. QUIGGLE: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 694.

Unter Gleichgewichtsbedingungen wäre nach diesen ΔF-Werten die Menge von Zink, die sich aus äquimolekularen Mengen von Zinkoxyd und Reduktionsmittel bilden würde, $^1/_{1.350.000}$, nach Reaktion 3 $^1/_{59.000}$ nach Reaktion 4 und $^1/_{690}$ Mol nach Reaktion 2.

Ferner ist zweifellos die Reduktion von Zinkoxyd durch die Gegenwart von Kupfer erleichtert. Dies hat schon Rogers[1] beobachtet, der mit Wasserstoff geschmolzene Mischungen von 7,7% ZnO und 92,3% Cu_2O+CuO reduzierte und die Erleichterung auf energetische Grenzflächenerscheinungen zurückführte. Nach unserer Ansicht kann diese größere Leichtigkeit der Reduktion zwei Gründe haben: Kupfer bildet mit Zink einen Mischkristall, vermindert dessen Dampfdruck und so letzten Endes die oben angegebenen Werte der freien Energie. Zweitens kann es eine katalytische Wirkung auf die Reduktion des Zinkoxyds ausüben. Die Möglichkeit, daß Zinkoxyd oberflächlich durch Wasserstoff reduziert wird, ist experimentell von Natta und Agliardi[2] bei Adsorptionsversuchen mit Wasserstoff ins Auge gefaßt worden. Wenn man an derselben Probe eine Reihe von Adsorptionen und Desorptionen vornimmt und dabei eine Wiederoxydation der Oberfläche sorgfältig vermeidet, so beobachtet man auch bei verstärkten Katalysatoren eine rasche Alterung unter Verminderung der adsorbierten Gasmenge. Dies ist durch Reduktionserscheinungen am Zinkoxyd verursacht, die die Natur und Struktur der Katalysatoroberfläche verändern.

Jedenfalls ist die Tatsache, daß Zinkoxyd an der Berührungsstelle ZnO-Zn durch die reagierenden Gase reduziert oder gebildet werden kann, je nach der Konzentration von CO_2 und von H_2O, eine wichtige Erscheinung, die die außerordentliche Lebensdauer gewisser ZnO-haltiger Methanolkontakte erklären kann. Praktisch werden deshalb nur diese für die Synthese verwendet. Während der Verwendung findet eine fortgesetzte und langsame Korrosion der Kristalloberfläche statt, die mengenmäßig vernachlässigbar ist, da das Reaktionsgas immer feucht ist und etwas CO_2 enthält, die aber genügt, um an der Oberfläche des Katalysators immer wieder neue aktive Zentren zu bilden. Diese Eigenschaft ist jedoch unabhängig von der Gegenwart des Kupfers, das höchstens die Reduktion des Zinkoxyds erleichtern könnte.

Die oben erwähnten Deformationen des Kristallgitters der gebrauchten Katalysatoren sind von Aborn und Davidson[3] sowie Frolich, Davidson und Fenske[4] mit der Wirksamkeit und Selektivität des Kontakts in Beziehung gesetzt worden. Genau gesprochen haben diese Forscher einen Parallelismus gefunden (Abb. 50) zwischen den Gitteränderungen des Kupfers und der Bildung von Formaldehyd + Methylformiat ebenso wie zwischen den Gitteränderungen des Zinkoxyds und der Bildung von Kohlenoxyd. Dieser Parallelismus ist ziemlich sicher nicht zufällig, sondern ist mit anderen Erscheinungen verknüpft. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß bei der Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd Messing ein schlechterer Katalysator ist als Kupfer.

Außerdem haben wir schon an den erwähnten Versuchen von Natta und Agliardi[2] gesehen, daß eine unvollständige Reduktion des Zinkoxyds (die die Ursache der beobachteten Gitteraufweitung sein könnte) eine Alterung des Katalysators und damit gewiß auch eine Wirkungsminderung bei der Zersetzung von Methanol in CO und H_2 hervorbringt.

---

[1] W. Rogers, jr.: J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1432.
[2] G. Natta, A. Agliardi: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. (8) **2** (1947), 383, 387.
[3] R. H. Aborn, R. L. Davidson: J. physic. Chem. **34** (1930), 522.
[4] P. K. Frolich. R. L. Davidson, M. R. Fenske: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 109.

Nach FROLICH, FENSKE und QUIGGLE[1] hängt die Wirksamkeit des Kupfer-Zinkoxyd-Katalysators von der Fällungsmethode ab (s. Tabelle 2, S. 424). Außerdem hängt sie auch nach NUSSBAUM und FROLICH[2] noch von der Reduktionstemperatur ab. Die höchste Wirksamkeit wird bei einer Reduktions-

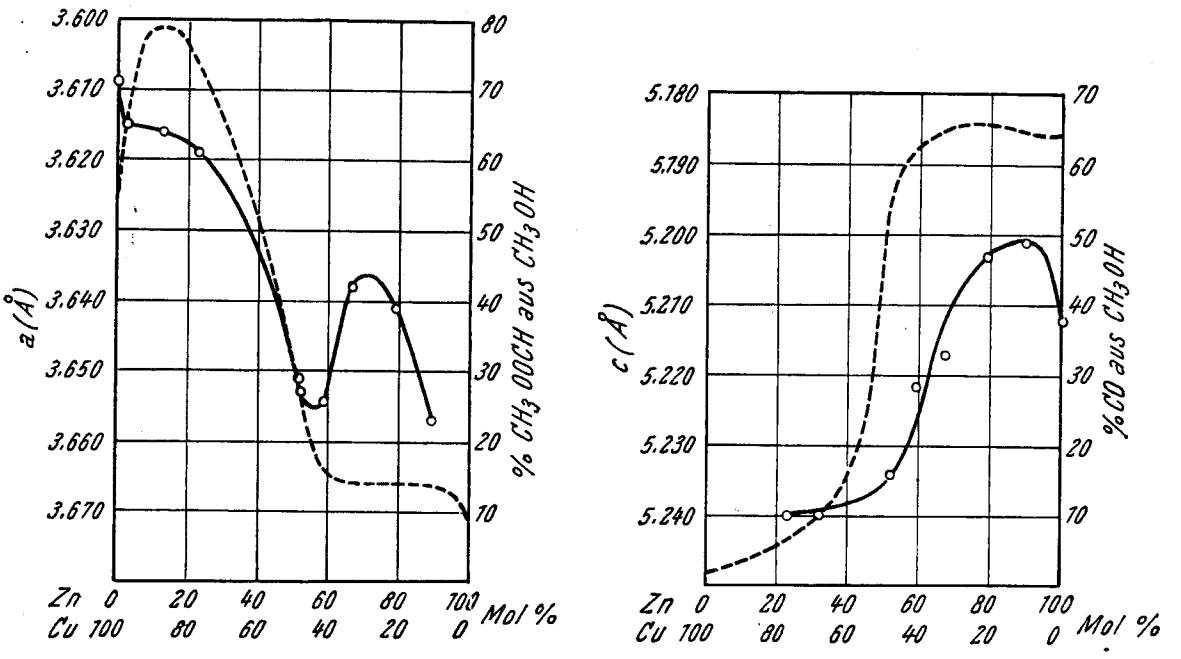


Abb. 50. a) ····· Methylformiatbildung, —— Gitterkonstante von Cu; b) ------ Kohlenmonoxydbildung, —— c-Achse von ZnO. Beide in ZnO-CuO-Methanolspaltungskontakten. (Nach FROLICH und Mitarbeitern.)

temperatur von 260° beobachtet. Bei höheren Temperaturen findet man eine kleine, aber deutliche Verminderung der anfänglichen Wirksamkeit, aber eine starke Abnahme der Wirksamkeit als Funktion der Zeit.

Die große Rekristallisationstendenz des Kupfers, die seine Wirkung als Wechselverstärker bei hoher Temperatur so vorübergehend gestaltet, hat Veranlassung gegeben, einen dritten und alterungsbeständigen Verstärker zuzusetzen. Verschiedene Autoren[3] haben zu diesem Zweck Chromoxyd verwendet. Was die Wirksamkeit solcher ternärer Katalysatoren betrifft, so sind die Verfasser darin einig, daß sie größer ist als die der binären Katalysatoren ZnO-Cu und auch $ZnO\text{-}Cr_2O_3$. Mit solchen Katalysatoren tritt die Methanolsynthese schon bei 280° ein (nach einer Angabe sogar noch tiefer), also mindestens 70° tiefer als mit $ZnO\text{-}Cr_2O_3$. Es sind sich aber nicht alle Verfasser einig in der Angabe der Zusammensetzung, bei der die maximale Wirksamkeit beobachtet wird (weil diese natürlich von der Herstellungsweise abhängt). In Tabelle 47 sind die von verschiedenen Experimentatoren bevorzugten molaren Zusammensetzungen

[1] P. K. FROLICH, M. R. FENSKE, D. QUIGGLE: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 694.
[2] R. NUSSBAUM, P. K. FROLICH: Ind. Engng. Chem. **23** (1931), 1386.
[3] D. A. POSSOPECHOW: J. chem. Ind. URSS **14** (1937), 173. — K. N. IWANOW: Acta physicochim. URSS **1** (1934), 493. — W. A. PLOTNIKOW, D. A. POSSOPECHOW: Ukrain. Acad. Sci., Mem. Inst. Chem. **1** (1934), 153. — W. A. PLOTNIKOW, K. N. IWANOW: J. chem. Ind. URSS **7** (1930), 1136. — W. A. PLOTNIKOW, K. N. IWANOW, D. A. POSSOPECHOW: J. chem. Ind. URSS **8** (1931), 119, 472. — D. A. POSSOPECHOW: Ukrain. Acad. Sci., Mem. Inst. Chem. **2** (1935), 157; **3** (1936), 403. — W. A. PLOTNIKOW, E. M. KAGANOWA: J. chem. Ind. URSS **7** (1930), 672. — M. R. FENSKE, P. K. FROLICH: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 1052. — D. M. NEWITT, B. J. BYRNE, H. WIDSTRONG: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **123** (1929), 236.

zusammengestellt. Plotnikow, Iwanow und Possopechow[1] beobachteten, daß die Wirksamkeit bei einer Zunahme des Gehalts an $ZnO+Cr_2O_3$ bis zu 30% zunimmt, um bei dieser Zusammensetzung ein Maximum zu erreichen; das beste Verhältnis zwischen ZnO und Cr_2O_3 ist 11 : 1.

Tabelle 47. *Von verschiedenen Autoren erprobte Zusammensetzungen des ternären Katalysators Cu-ZnO-Cr_2O_3.*

Katalysator	Autoren
49 Cu, 43 ZnO, 4 Cr_2O_3	Fenske u. Frolich
32 Cu, 16 ZnO, 2 Cr_2O_3	Possopechow
Desgleichen	Iwanow
91 Cu, 8 ZnO, 1 Cr_2O_3	Plotnikow u. Iwanow
90 Cu, 8 ZnO, 2 Cr_2O_3	Plotnikow u. Kaganowa
70 Cu, 27,5 ZnO, 2,5 Cr_2O_3	Plotnikow, Iwanow u. Possopechow
1 Cu, 6 ZnO, 2 Cr_2O_3	Newitt, Byrne u. Strong

Nach denselben Verfassern ist auch zu betonen, daß die Zusammensetzung, bei der die Wirksamkeit in bezug auf das reagierende Kohlenoxyd am größten ist, wegen Nebenreaktionen nicht die gleiche ist, die die größte Methanolausbeute gibt, und auch nicht die, die die alterungsbeständigsten Katalysatoren liefert. Von diesem letzten Gesichtspunkt aus ist die Wirkung des Chromoxyds am stärksten.

Ein Vergleich und eine Kritik der alten Literaturangaben ist nicht möglich, da die einzelnen Autoren unter verschiedenen experimentellen Bedingungen arbeiten. Die Temperaturangaben sind häufig ungewiß und ungenau wegen des Fehlens von Vorsichtsmaßregeln zur Verhinderung von örtlichen Überhitzungen durch die auftretende Reaktionswärme.

Natta und Mitarbeiter[2] haben kürzlich einige Katalysatoren, Kupfer-Chrom und Kupfer-Zink-Chrom, die durch thermische Zersetzung der Acetate erhalten wurden, untersucht. Die angewandte Apparatur, die die Einhaltung einer Temperaturkonstanz von 1° C auf der ganzen Länge des Katalysators erlaubte, konnte vergleichbare Werte liefern.

Wie schon von anderen Autoren für kupferhaltige Katalysatoren beobachtet worden war, weisen die untersuchten Katalysatoren eine bemerkenswerte Anfangsaktivität auf, die jedoch mit der Zeit stark abfällt. Ein Katalysator, bestehend aus Zn : Cu : Cr = 6 : 3 : 1, verliert nach dreitägiger Verwendung bei 320° C 40% seiner Anfangsaktivität. Die röntgenographische Untersuchung zeigt im reduzierten Katalysator die Linien des Kupfers, die mit fortschreitendem Gebrauch an Intensität zunehmen. Bei den niedrigen Arbeitstemperaturen konnte keine Bildung von Messing beobachtet werden.

Wenn man die Katalysatoren durch längeres Erhitzen in einer CO-H_2-Atmosphäre bei 330° C altert, sind diese ausreichend stabilisiert, um mit ihnen kinetische Untersuchungen durchzuführen und die scheinbaren Aktivierungsenergien bei Temperaturen unterhalb 330° C zu berechnen.

---

[1] W. A. Plotnikow, K. N. Iwanow, D. A. Possopechow: J. chem. Ind. URSS 8 (1931), 119, 472.

[2] G. Natta: J. chim. physique 51 (1954), 702. — G. Natta, P. Corradini: Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids (1952). 619. — G. Natta, G. Mazzanti, I. Pasquon: Chim. e Ind., 37 (1955), 1015.

Die von NATTA und Mitarbeitern bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien betragen für einen reduzierten $CuO\text{-}Cr_2O_3$-Katalysator 16000 cal/Mol (292 ÷ 326° C), für einen $Zn_{80}Cu_{10}Cr_{10}$-Katalysator 20000 cal/Mol (307 ÷ 325° C) und für einen $Zn_{60}Cu_{30}Cr_{10}$-Katalysator 20000 cal/Mol (276 ÷ 321° C) (Tabelle 48).

Ein kinetischer Vergleich zwischen dem Verhalten der verschiedenen Katalysatoren ist von NATTA, MAZZANTI und PASQUON durchgeführt worden.

Der einzige Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit, der mit den experimentellen Werten vereinbar ist, ist aus der Hypothese abgeleitet worden, daß die Reaktion auf der Katalysatoroberfläche zwischen den reagierenden adsorbierten Gasmolekülen stattfindet.

Für jede der reagierenden Stoffarten sind Konstanten K_{H_2}, K_{CO}, K_{CH_3OH} bestimmt worden, die der Konstanten des Adsorptionsgleichgewichts für jede Komponente proportional sind und die erlauben, die Konzentrationen der Reagenzien auf dem Katalysator auszudrücken, z. B.:

$$C_{H_2} = K_{H_2} \cdot C_L \cdot a_{H_2},$$

wo C_{H_2} die Konzentration des H_2 auf der Katalysatoroberfläche, C_L die Konzentration der freien aktiven Zentren und a_{H_2} die Aktivität des H_2 in der Gasphase bedeuten (s. auch S. 599).

Tabelle 48. *Scheinbare Aktivierungswärme von verschiedenen $ZnO\text{-}Cu\text{-}Cr_2O_3$-Katalysatoren für die Methanolsynthese.* (Nach NATTA und Mitarbeitern.)

Katalysator	Herstellungsmethode	Scheinbare Aktivierungswärme cal/Mol
ZnO	Zersetzung von Zn-Acetat	30 000
Zn:Cr = 9:1	Zersetzung von Zn-Cr-Acetaten	30 000
Zn:Cu:Cr = 6:3:1	Zersetzung von Zn-Cu-Cr-Acetaten	20 000
Zn:Cu:Cr = 2:1:1	id.	20 000
Zn:Cu:Cr = 8:1:1	id.	20 000
Kupferchromit	Aus Kupfer-Ammonium-Chromat	16 000

Tabelle 49. *Kinetische Faktoren K_{CO}, K_{H_2}, K_{CH_3OH} für zwei Katalysatoren der Methanolsynthese.* (Nach NATTA und Mitarbeitern.)

Katalysator	Temperatur °C	Kinetische Faktoren			Verhältnisse der kinetischen Faktoren		
		K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_3OH}	K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_3OH}
89% ZnO, 11% Cr_2O_3	330°	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	$12{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}17 \cdot 10^{-1}$	1,31	1,34	1,22
Zn:Cu:Cr = 2:1:1	330°	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$			
89% ZnO, 11% Cr_2O_3	325°	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9 \cdot 10^{-1}$	1,44	1,52	1,44
Zn:Cu:Cr = 2:1:1	325°	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	$9{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-1}$			

In der Tabelle 49 werden die Adsorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen für zwei verschiedene Katalysatoren verglichen, von denen einer Kupfer enthält und der andere nicht.

In der Tabelle 50 sind die Adsorptionswärmen und die Aktivierungsenergien angegeben.

Was endlich die Zusätze von anderen Oxyden (CdO, MgO, Al_2O_3, Ag_2O) betrifft, verweisen wir auf die Arbeiten von PLOTNIKOW, IWANOW und POSSOPECHOW, von PLOTNIKOW und KAGANOWA[1] und von LEWIS und FROLICH[2].

Tabelle 50. *Adsorptionswärme und scheinbare und oberflächliche Aktivierungsenergie von ZnO-Cu-Cr_2O_3-Katalysatoren.* (Nach NATTA und Mitarbeitern.)

Katalysator	Adsorptionswärme cal/Mol			Aktivierungswärme cal/Mol	
	H_2	CO	CH_3OH	scheinbare	oberflächliche
89% ZnO, 11% Cr_2O_3	24 000	35 000	30 000	30 000	50 000
Zn:Cu:Cr = 2:1:1	2 000	1 500	7 000	20 000	22 000

Trotz der hohen Anfangsaktivität der kupferhaltigen Katalysatoren ist ihre Verwendung bei der Methanolsynthese an Stelle der ZnO-Cr_2O_3-Katalysatoren nicht empfehlenswert, obwohl letztere eine geringere Anfangsaktivität aufweisen. Die Verwendung der kupferhaltigen Katalysatoren ist nur möglich, wenn man Überhitzung durch die auftretende Reaktionswärme, die die Wirksamkeit der Kontakte schnell herabsetzt, verhindert und außerdem sehr reines, praktisch schwefelfreies Wassergas einsetzt.

2. Katalysatoren aus Oxydgemischen.

Die sehr große Zahl der untersuchten Katalysatoren aus mechanischen Mischungen von Oxyden macht ihre Einteilung schwierig. Selbst ein Vergleich zwischen ihnen, um Konstitution, Herstellungsweise und katalytische Wirkung in Beziehung zu setzen, erweist sich als schwierig, weil die Arbeiten der verschiedenen Experimentatoren meist nicht vergleichbar sind und auch oft die Ergebnisse desselben Autors nicht ganz zu reproduzieren sind, weil genaue Daten über die Herstellung der untersuchten Katalysatoren fehlen. Wir werden uns deshalb darauf beschränken, die Katalysatoren aus Oxydgemischen nach der Wertigkeit der Oxyde einzuteilen und die Fälle genauer zu betrachten, in denen das Vorliegen von Vergleichsversuchen eine Diskussion und einen Vergleich der Ergebnisse möglich erscheinen läßt.

a) Mischungen zweiwertiger Oxyde.

Wir haben in Kap. II A 2, S. 520, schon die Katalysatoren aus Mischungen zweiwertiger Oxyde betrachtet, die Mischkristalle bilden. Die Mischungen, die keine Mischkristalle bilden, bieten wenig praktisches Interesse. Viele Oxyde zweiwertiger Metalle werden unter gewissen Arbeitsbedingungen zu Metall reduziert (CuO, NiO, FeO, CdO usw.), und wir haben sie bereits als Metallkatalysatoren besprochen.

Man kann aber eventuell den Fall in Erwägung ziehen, wo solche Mischungen bei *Oxydations-* (Verbrennungs-) Reaktionen benutzt werden, wie z. B. in den Versuchen von PICHLER und RENKHOFF[3] über die Verbrennung von H_2, CH_4

[1] W. A. PLOTNIKOW, K. N. IWANOW, D. A. POSSOPECHOW: J. chem. Ind. URSS 8 (1931), 119, 472. — W. A. PLOTNIKOW, E. M. KAGANOWA: J. chem. Ind. URSS 7 (1930), 672.

[2] W. K. LEWIS, P. K. FROLICH: Ind. Engng. Chem. 20 (1928), 285.

[3] H. PICHLER, G. RENKHOFF: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 12 (1937), 242.

und C_2H_4 an Kupferoxyd, das mit 2% CoO, NiO und MnO verstärkt sein kann. Die besten Resultate werden mit MnO erhalten, besonders bei tiefer Temperatur. Allerdings ist es auch in diesem Falle möglich, daß Valenzwechsel unter Bildung höherer Oxyde stattfinden. Einige Katalysatoren, die CuO, CdO, ZnO, MgO und BeO enthalten, sind von SCHWAB und Mitarbeitern[1] bei der Zersetzung von N_2O geprüft worden, und die Resultate sind schon in Kap. I 4 b, S. 449, gelegentlich der Besprechung der Aktivierungswärme vorgetragen worden.

Hier ist interessant zu bemerken, daß in einem Falle (CuO-CdO) die Aktivierungsenergie größer ist als für reines CuO, während die katalytische Aktivität im Gegensatz zur Erwartung höher ist als die aus der Mischungsregel folgende. Man muß daraus folgern, daß solche Katalysatoren eine viel höhere Zahl von aktiven Zentren besitzen als die aus reinen Komponenten bestehenden Katalysatoren, und daß dann, obgleich die katalytische Wirkung jedes einzelnen Aktivzentrums geringer ist (höhere Aktivierungsenergie), insgesamt eine größere katalytische Wirkung herauskommt. Wir stehen hier vor einem *besonderen Falle* von Verstärkereffekt insofern, als einer beachtlichen strukturellen Verstärkung in Form einer Zunahme der Zentrenzahl eine wenigstens partielle mittlere synergetische Schwächung gegenübersteht, die sich in einer Zunahme der Aktivierungsenergie äußert.

Einen Fall von synergetischer Verstärkung haben wir dagegen in dem System CuO-MgO, das Katalysatoren liefert, die aktiver sind als die reinen Komponenten und eine kleinere Aktivierungsenergie haben. Wie wir schon auf S. 575 gesagt haben, ist es sehr wahrscheinlich, daß dies zusammenhängt mit der Bildung von Mischkristallen aus CuO in MgO und von einer Verbindung zwischen beiden, die von RIGAMONTI[2] röntgenographisch aufgefunden wurde. Es ist aber auch ein Effekt von Sinterungsverhinderung durch das MgO nicht ausgeschlossen, das, wie schon mehrmals betont, in diesem Sinne viel wirksamer ist als ZnO.

In einigen technischen Dehydrierungen organischer Stoffe bei erhöhter Temperatur mit Katalysatoren, die MgO und ZnO enthalten, beobachtet man eine Verstärkerwirkung des Calciumoxyds. Sie tritt auf bei solchen Hochtemperatur-Dehydrierungen, z. B. von Olefin zu Diolefin oder von alkylierten Aromaten, z. B. Styrol zu Äthylbenzol oder von Hydroaromaten. Diese Katalysatoren werden auch technisch benutzt, weil bei ihnen die Abscheidung elementaren Kohlenstoffs ausbleibt, der die Oberfläche bedecken und die Wirksamkeit vermindern würde.

Außerdem hat die Mischung ZnO-CaO auch bei der Oxydation von Acetaldehyd mit Wasserdampf zu Aceton eine viel größere katalytische Wirksamkeit als der Mischungsregel entspräche[3]. Derselbe Katalysator erlaubt auch, wahrscheinlich über einen analogen Reaktionsmechanismus, Aceton aus Äthylalkohol zu erhalten. Zinkoxyd hat nämlich auch eine dehydrierende Wirkung bei der Zersetzung von Äthylalkohol in Wasserstoff und Acetaldehyd. Es ist auch industriell für die Gewinnung von Aceton aus Acetylen und Wasser verwendet worden.

b) Mischungen dreiwertiger Oxyde.

Die meist benutzten dreiwertigen Oxyde (Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3) bilden miteinander Mischkristalle und sind deshalb schon in Kap. II A 2, S. 524, abgehandelt worden.

---

[1] G.-M. SCHWAB, H. SCHULTES: Z. physik. Chem., Abt. B **9** (1930), 265; **25** (1934) 411. — G.-M. SCHWAB, R. STAEGER: Z. physik. Chem., Abt. B **25** (1934), 418.

[2] R. RIGAMONTI: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. (8) **2** (1947), 446.

[3] S. YMADA: J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1933), 193B.

Viele dreiwertige Oxyde haben als Katalysatoren nur verschwindende praktische Bedeutung, weil sie den Seltenen Erden angehören und deshalb für die Praxis zu teuer sind. Ihr Studium wäre aber dennoch von Interesse, besonders in Mischung mit Aluminiumoxyd, mit welchem sie die dehydratisierende Wirkung gemein haben. Brintzinger und Möllers[1] haben nämlich gefunden, daß eine mit 10% Lanthanoxyd verstärkte Tonerde wirksamer ist als eine mit der gleichen Menge Thoriumoxyd oder Zirkonoxyd versetzte.

Besonderes Interesse bietet der Katalysator Fe_2O_3-Bi_2O_3, der von der früheren I. G. bei der Oxydation des Ammoniaks ausprobiert worden ist. Mit ihm erhält man nur wenig kleinere Ausbeuten als mit Platinnetzen, so daß man früher sogar einige technische Anlagen mit ihm betrieben hat. Versuche darüber sind veröffentlicht worden von Mittasch[2], Neumann und Rose[3], Maxted[4], Sinozaki und Hara[5] sowie Krauss und Neuhaus[6].

Mittasch hat mit einem Katalysator mit 3% Bi_2O_3 Ausbeuten bis zu 94,9% erhalten, während man technisch mit Platinnetzen auf 96÷98% kommt. Wie man aber aus der Tabelle 51 sieht, die die Daten von Neumann enthält, ist die Benutzung anderer Oxyde schädlich.

Tabelle 51. *Oxydation von Ammoniak mit Eisenoxydkatalysatoren mit Metalloxyden als Verstärker.* (Nach Neumann und Rose.)

Katalysator	optimale Temperatur	Ausbeute in Prozent NO
Fe_2O_3 allein	670°	89,9
Fe_2O_3 + 3% Bi_2O_3	600°	94,9
Fe_2O_3 + 3% CuO	550°	53,1
Fe_2O_3 + 3% ThO_2	585°	52,1
Fe_2O_3 + 3% CeO_2	610°	36,7

Andere Autoren[7] haben statt Eisenoxyd auch Kobaltoxyd zu verwenden versucht, das sicher unter den Arbeitsbedingungen wenigstens teilweise in den dreiwertigen Zustand übergehen muß. Auch hier erhält man die besten Ausbeuten bei Zusatz von 3% Wismutoxyd, und wiederum führt die Verwendung von Katalysatoren, die statt Wismutoxyd andere Oxyde enthalten, zu niedrigeren Ergebnissen. Wieder andere[8] wollten das Eisenoxyd durch Manganoxyd ersetzen (das unter den Arbeitsbedingungen vermutlich in Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 übergeht). Es ist interessant, daß in allen diesen Fällen die besten Ausbeuten beim Zusatz von Bi_2O_3 auftreten und daß schon kleine Mengen davon ausreichen, um die besten Ausbeuten an NO zu erhalten, während größere Mengen zuweilen sogar zu völliger Zersetzung des Ammoniaks führen.

c) Mischungen zwischen zweiwertigen und dreiwertigen Oxyden.

Bei den technisch als Katalysatoren verwendeten Mischungen zweiwertiger und dreiwertiger Oxyde ist fast in allen Fällen festzustellen, daß das zweiwertige

[1] H. Brintzinger, A. Möllers: Z. anorg. allg. Chem. **254** (1947), 343.
[2] A. Mittasch: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 569.
[3] B. Neumann, H. Rose: Z. angew. Chem. **33** (1920), 41, 44, 51.
[4] E. B. Maxted: J. Soc. chem. Ind. **36** (1917), 777.
[5] H. Sinozaki, R. Hara: Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai, Japan **6** (1926), 95.
[6] W. Krauss, A. Neuhaus: Z. physik. Chem., Abt. B **50** (1941), 323.
[7] W. W. Scott: Ind. Engng. Chem. **16** (1924), 74. — W. W. Scott, W. L. Leech: Ind. Engng. Chem. **19** (1927), 170.
[8] K. A. Kobe, P. D. Hosman: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 397.

Oxyd den Hauptkontaktstoff bildet, während das dreiwertige als Verstärker wirkt. Das ist darauf zurückzuführen, daß die dreiwertigen Oxyde als wirksame Verstärker der zweiwertigen bei deren spezifischen Reaktionen (Hydrierung und Dehydrierung) wirken können, während bei den für dreiwertige Oxyde spezifischen Dehydratisierungen die zweiwertigen entweder nur eine schwache Verstärkerwirkung haben oder zu Nebenreaktionen führen. Wir haben schon mehrfach von der besonderen Rolle gesprochen, die Chromoxyd sowie auch in geringerem Grade Aluminiumoxyd als Verstärker spielt.

Bevor wir die verschiedenen Einzelfälle betrachten, wird es gut sein, einige Eigentümlichkeiten zu besprechen, die diese Mischungen infolge der verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Klassen von Oxyden aufweisen.

Bei *Herstellung* der Katalysatoren durch gemeinsame Fällung sind die erhaltenen Ergebnisse nicht immer leicht reproduzierbar, weil die Wirksamkeit des Katalysators in sehr erheblichem Maße von den kleinsten Einzelheiten der Darstellungsweise abhängt. Die Fällungsgeschwindigkeit und besonders die Art und Vollständigkeit des Auswaschens und der Trocknung der Niederschläge können von großem Einfluß sein. Zum Beispiel können bei Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Kondensationskatalysatoren die kleinsten Mengen von adsorbiert gebliebenem Alkali bei unvollständiger Waschung gewisse Reaktionen erheblich zurückdrängen und andere begünstigen. Daher ist es schwer, die Versuche der verschiedenen Experimentatoren zu vergleichen, weil die Darstellungsmethoden der Katalysatoren in der Literatur im allgemeinen nicht genau genug beschrieben sind. Es genügt nicht, die Bruttozusammensetzung und die allgemeine Herstellungsmethode zu kennen, um einen Katalysator genau zu kennzeichnen. Das ist die Erklärung dafür, daß man durch Mitfällung manchmal sehr wirksame und ein anderes Mal ganz mäßige Katalysatoren bekommt.

Weil im allgemeinen die Wasserlöslichkeit der dreiwertigen Oxyde kleiner ist als die der zweiwertigen, so erhält man, wenn die Fällung allmählich durch Eingießen von Alkali in eine zwei- und dreiwertige Ionen enthaltende Lösung erfolgt, zuerst die dreiwertigen und erst nachher, wenn alle dreiwertigen Ionen gefällt sind, den Niederschlag der zweiwertigen. Es ist deshalb nicht dasselbe, ob man das Fällungsmittel zur Metallionenlösung oder umgekehrt die Ionenlösung in die des Fällungsmittels eingießt. Im ersten Falle besteht die Tendenz, daß sich ein Niederschlag von zweiwertigem Hydroxyd oder basischem Salz um das zuerst gefällte dreiwertige Hydroxyd herumlegt, während es im zweiten Falle leichter ist, eine gleichmäßigere Zusammensetzung der Mischung zu erreichen. Die meist mit kleinen Mengen verknüpfte Verstärkerwirkung des dreiwertigen Oxyds ist in dem zuerst beschriebenen Falle nicht in der Lage, sich da, wo sie notwendig wäre, nämlich an der Kornoberfläche, auszuwirken.

Das ist wahrscheinlich der Grund, warum man oft durch Tränken des Katalysatoroxyds mit kleinen Mengen von Chromsäure und nachfolgendes Reduzieren viel wirksamere Kontakte erhält als durch Mitfällung der Hydroxyde und basischen Chromate. Wir werden dies z. B. an den Katalysatoren ZnO-Cr_2O_3 kennenlernen (s. S. 593). Bei der Tränkmethode wird die Chromsäure an der Kornoberfläche adsorbiert, dringt in die Fugen zwischen den Kristallen ein und korrodiert diese, so daß sich an ihren Oberflächen unlösliches basisches Chromat bildet. Bei der Mitfällung ist das basische Chromat auf die ganze Masse des Katalysators verteilt. Im ersten Falle genügen denn auch ganz kleine Mengen von Chrom, um den Katalysator viel besser zu verstärken als im zweiten Falle, wie wir bereits in dem Kapitel über die Herstellung der Katalysatoren (s. S. 479) betont haben.

Ein anderes Kennzeichen solcher Mischungen zweiwertiger und dreiwertiger Oxyde ist die Möglichkeit einer *Salzbildung* wegen des basischen Charakters der ersteren und des sauren der zweiten. Das Studium dieser Salzbildung an einer großen Reihe von Mischungen durch HÜTTIG, JANDER und deren Mitarbeiter hat zu wichtigen Ergebnissen geführt, die in Tabelle 52 und 53 zusammengestellt sind. Die Ergebnisse der beiden Forscher stimmen nicht immer in den Zahlenwerten überein, vielleicht wegen ihrer verschiedenartigen Versuchstechnik. Sie münden aber der Sache nach in dieselbe Deutung der Erscheinungen ein, die bei der Salzbildung auftreten, eine Deutung, die die Autoren selbst in zusammenfassenden Arbeiten dargestellt haben[1]. Die Versuche wurden an äquimolekularen mechanischen Mischungen der fein gemahlenen und bei verschiedenen Temperaturen während verschiedener Zeiten vorerhitzten Oxyde durchgeführt. Beobachtungen der Veränderlichkeit der katalytischen Wirkung, des Schüttgewichts, der Farbe, der Adsorptionseigenschaften, des magnetischen Verhaltens und der Kristallstruktur haben Aufklärung gebracht über das Wesen der Diffusionserscheinungen, die in einigen Fällen zur Bildung von Zwischenverbindungen führen. Als katalytischer Versuch wurde meistens die Zersetzung von N_2O, manchmal auch die Oxydation von CO oder die Zersetzung von Methanol verwandt.

Nach HÜTTIG lassen sich bei der Reaktion zwischen zweiwertigem und dreiwertigem Oxyd sechs Perioden unterscheiden:

a) *Erste Periode.* Schon durch einfaches inniges Verreiben bei Zimmertemperatur werden die Eigenschaften der einzelnen Komponenten verändert: Die katalytische Wirksamkeit der Mischung wird kleiner als die der einzelnen Komponenten, wenn man jede von ihnen in der Menge der Mischung anwendet. Dieselbe Verminderung der katalytischen Wirkung kann auch erhalten werden, wenn man dem System eine inerte Substanz zufügt, z. B. etwas CaF_2 zu dem System ZnO-Cr_2O_3.

Auch das Adsorptionsvermögen für gewisse Farbstoffe ist für die Mischung geringer als die Summe der Adsorptionen der einzelnen Komponenten und unter gewissen Umständen gleich derjenigen nur einer Komponente. Diese Herabsetzung ist stärker für Farbstoffe von hohem Molekulargewicht oder von Kolloidlöslichkeit.

Dieser erste Effekt kann durch die Hypothese erklärt werden, daß die Teilchen der verschiedenen Oxyde sich glatt und fest aneinander anschmiegen, so daß ein Teil der für die katalytische oder adsorptive Wirksamkeit notwendigen Oberfläche bedeckt wird („Abdeckungseffekt"). Durch Erwärmen auf mäßige Temperaturen ($100 \div 300°$) nimmt der Abdeckungseffekt zu, und die Verminderung der Adsorption erstreckt sich dann auch auf niedermolekulare Farbstoffe.

b) *Zweite Periode.* Erhöht man die Vorerhitzungstemperatur, so folgt auf die Abdeckungsperiode eine erste Aktivierungsperiode wegen der Bildung von Zwittermolekeln und molekularen Überzügen der Oberfläche. Dies erkennt man an einem ersten Farbwechsel und einer Zunahme der katalytischen Wirksamkeit bis zu einem ersten Maximum und im allgemeinen auch der Farbstoffadsorption.

c) *Dritte Periode.* Die Lebensdauer dieser an der Oberfläche entstandenen Zwittermolekeln ist jedoch nicht sehr groß. Zum Beispiel kehrt bei dem System ZnO-Fe_2O_3 schon durch Erwärmen auf 550° die katalytische Wirksamkeit für

[1] G. F. HÜTTIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 527; Angew. Chem. **49** (1936), 882; Natur (URSS) **25** Nr. 11 (1936), 17; Mh. Chem. **69** (1936), 42; Chemiker-Ztg. **61** (1937), 408. — W. JANDER: Angew. Chem. **49** (1936), 879. — W. JANDER, K. F. WEITENDORF: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 435. — W. JANDER, H. HERRMANN: Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 225.

die Stickoxydulspaltung oder die Kohlendioxydbildung zu einem Minimum zurück. Auch die Farbe wird wieder ungefähr die des nicht erhitzten Produkts. Es scheint also, daß die an der Oberfläche gebildeten aktiven Molekeln durch weiteres Erhitzen eine Desaktivierung erfahren, vielleicht weil sich stärkere Bindungen ausbilden, die mit einem Verlust an freier Energie verbunden sind, oder vielleicht auch, weil die gebildeten Molekeln sich in die verschiedenen Kristalle geordnet einfügen.

d) Vierte Periode. Die dritte Periode wird jedoch von einer zweiten Aktivierungsperiode abgelöst, die durch einen Fortschritt der inneren Diffusion gekennzeichnet ist. In dieser Periode nimmt die magnetische Suszeptibilität zu und die Werte der pyknometrischen Dichte ab. Die katalytische Wirksamkeit für die Stickoxydulspaltung und die Kohlendioxydbildung erreicht ein zweites Mal ein Maximum, während der Abfall der Farbstoffadsorptionskapazität sich nur verlangsamt. Die Farbe fängt an sich deutlich zu verändern. Gleichzeitig beobachtet man in den Röntgendiagrammen eine Verschiebung der Interferenzen des Ausgangsmaterials.

Die Temperaturen, bei denen diese Änderungen eintreten, fallen mehr oder weniger mit den Temperaturen des beginnenden Zusammenbackens zusammen, wie man sie nach der TAMANNschen Formel berechnet. Man kommt so auf die Bildung einer amorphen oder pseudoamorphen Reaktionsschicht von der Dicke von einer oder weniger Molekeln. Von diesem Punkte an treten nun tiefergreifende Änderungen auf.

e) Fünfte Periode. Das vorletzte Stadium der Reaktion ist eine Periode der Bildung von kristallinen Aggregaten der Addiditionsverbindung. Dichte und Schüttgewicht erreichen ein Minimum, um dann wieder zu steigen, während die Fluoreszenz zum ersten Male abnimmt. Die Farbe verändert sich immer mehr in Richtung auf die des Spinells, und die katalytischen Eigenschaften fallen rasch bis auf den Wert Null.

f) Sechste Periode. Als letzte Reaktionsstufe beobachtet man die Ausheilung der Fehler der gebildeten neuen Kristalle. In diesem Stadium nehmen nur die Röntgeninterferenzlinien an Schärfe zu und die magnetischen Eigenschaften und das Schüttgewicht können sich teilweise noch ändern, während Farbe und Dichte keine beträchtliche Änderung mehr erfahren. Hiermit ist der stabile Endzustand erreicht und bleibt stabil, bis bei äußerst hohen Temperaturen schließlich die Zersetzung der Verbindung eintritt.

JANDER hingegen unterscheidet nur vier Perioden:

Erste Periode. Beim Kontakt zwischen zwei Kristallen A und B kommen die A-Molekeln durch thermische Bewegung in die Wirkungssphäre der B-Molekeln und bedecken die B-Kristalle mit einer einmolekularen Schicht. So bildet sich eine Art von Zwitterverbindung.

Zweite Periode. Beim Fortschreiten der Reaktion bilden sich echte Molekeln AB, die aber noch nicht in einem Kristallgitter gebunden sind, sondern sich in einem amorphen oder Wachstumszustand auf den B-Kristallen befinden.

Dritte Periode. Es bilden sich Kristallkeime und unvollständige Kristalle AB.

Vierte Periode. Die unvollständigen Kristalle AB entwickeln sich regelmäßig.

Nach diesem Verfasser würden diese Perioden denen von HÜTTIG in dem Sinne entsprechen, daß zu der ersten Periode von JANDER die Perioden a, b und c von HÜTTIG gehören, zur zweiten die Periode d und zur dritten und vierten jeweils die Perioden e und f. Die Beobachtungen wurden durch HÜTTIG und JANDER auch auf andere Oxydmischungen als nur die zwischen zweiwertigen und dreiwertigen Oxyden ausgedehnt, wie ebenfalls aus den Tabellen 52 und 53 hervorgeht. Diese Beobachtungen sind von großer Wichtigkeit für die Herstellung

und noch mehr die Benutzung von Katalysatoren, die aus Mischungen von Oxyden bestehen, die miteinander reagieren können. Insbesondere müssen die bei tiefen Temperaturen (550÷600°) eintretenden Effekte beachtet werden, weil sie auf die Lebensdauer und die Wirksamkeit der Kontakte Rückwirkungen haben können.

Außer den von HÜTTIG und JANDER studierten Mischungen sind weitere binäre Katalysatoren bei zahlreichen Reaktionen untersucht worden.

α) *CuO-Kontakte.*

Katalysatoren des Typs CuO-Al_2O_3 und CuO-Cr_2O_3 sind für die *Hydrierung* sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen wie Aldehyde, Säuren, Kohlehydrate usw. vorgeschlagen worden. Es zeigte sich jedoch, daß während des Gebrauchs solcher Katalysatoren immer eine partielle oder vollständige Reduktion des Kupferoxyds zu Kupfer statthat, und daß deshalb der Katalysator praktisch ein Metallkontakt mit einem Oxydverstärker ist, wie wir sie teilweise schon behandelt haben.

Nur bei der katalytischen Zersetzung von Stickoxydul, wo man in oxydierender Atmosphäre arbeitet, besteht der Katalysator aus den beiden Oxyden. SCHWAB und SCHULTES[1] haben für die Mischung CuO-Al_2O_3 etwas höhere Aktivierungswärmen gefunden als für die reinen Oxyde. Nichtsdestoweniger sind die Mischkatalysatoren wirksamer als die Reinoxyde. Dies wird zurückgeführt auf die Bildung einer neuen Phase (Spinell) von größerer Oberfläche und kleinerer spezifischer katalytischer Aktivität dieser Oberfläche, oder auch von größerer Adsorptionskapazität[2].

Auch bei der Verwendung als *Oxydationskatalysator* handelt es sich um unreduzierte Kupferoxydkontakte. Wir haben dies schon auf S. 536 bei den Katalysatoren auf Kupferchromitbasis gesehen.

Ein vollständiges Studium des Systems CuO-Fe_2O_3 bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd mit Luft zwischen 350 und 600° ist von KURIN, SIGOW, SSEMENOWA und WOROBJEWA[3] durchgeführt worden.

Im Gegensatz zum reinen Eisenoxyd, dessen Wirksamkeit bei steigender Temperatur zunimmt, steigt die der Mischungen zunächst zwischen 350 und 400° an, fällt dann zwischen 400 und 450° und nimmt bei höheren Temperaturen nochmals zu. Qualitativ stimmt dieses Resultat mit dem angeführten von HÜTTIG (Tabelle 52) überein. Unterschiede treten nur hinsichtlich der Temperaturen auf, bei denen die Maxima der Wirksamkeit liegen, doch liegt dies wahrscheinlich an der Verschiedenheit der Katalysatorherstellung und der Versuchsführung. Die Zusammensetzung des Katalysators optimaler Wirksamkeit ist nicht eindeutig, sondern hängt von der Arbeitstemperatur und der Volumgeschwindigkeit des Gases ab. Als bester Katalysator erwies sich der mit 40% CuO, der bei 550° bei einer Volumgeschwindigkeit von 200 eine Ausbeute von 73,4% SO_3 gab. Das ist eine niedrige Ausbeute, wenn man sie mit der von technischen Platin- oder Vanadium-Katalysatoren vergleicht, und unter diesem Gesichtspunkt sind diese Katalysatoren deshalb unwichtig. Immerhin ist die Tatsache interessant, daß bei 350÷400° Katalysatoren mit 40÷70% Kupferoxyd 6- bis 20mal wirksamer sind als reines Eisenoxyd.

---

[1] G.-M. SCHWAB, H. SCHULTES: Z. physik. Chem., Abt. B **25** (1934), 411.
[2] G.-M. SCHWAB, R. STAEGER: Z. physik. Chem., Abt. B **25** (1934), 418.
[3] N. P. KURIN, S. A. SIGOW, G. K. SSEMENOWA, M. N. WOROBJEWA: Izv. tomsk. industr. Inst. **60** Nr. 3 (1940), 79.

Tabelle 52. *Fortschritt der Vereinigung zweier Oxyde als Funktion der Erhitzungstemperatur.* (Nach HÜTTIG.)

System	1. Periode a Abdekkungseffekt t°	2. Periode b 1. Aktivierung durch Bildung von Zwittermolekeln t°	3. Periode c Deaktivierung t°	4. Periode d 2. Aktivierung durch innere Diffusion t°	5. Periode e Bildung von kristallinen Aggregaten t°	6. Periode f Ausheilung von Kristallfehlern t°	Literatur
BeO-Fe_2O_3	—	200÷250	250÷400	400÷500	>500	—	1
MgO-Fe_2O_3	—	300÷400	—	475÷575	475÷650	650÷850	2
CaO-Fe_2O_3	—	300÷450	450÷550	550÷650	650÷900	900÷1000	3
SrO-Fe_2O_3	—	150÷550	—	—	>625	—	4
BaO-Fe_2O_3	—	325÷400	—	475	>650	—	4
ZnO-Fe_2O_3	<250	250÷400	400÷500	500÷600	600÷700	>700	5
CdO-Fe_2O_3	—	300÷500	500÷550	550÷600	650÷775	775÷1000	6
CuO-Fe_2O_3	—	200÷300	300÷450	450÷600	>600	—	7
PbO-Fe_2O_3	—	250÷350	—	500÷600	>700	—	8
Al_2O_3-Fe_2O_3	—	200÷400	400÷500	500÷700	—	—	9
Cr_2O_3-Fe_2O_3	—	—	—	250	—	—	9
SiO_2-Fe_2O_3*	—	—	—	—	—	—	9
TiO_2-Fe_2O_3	—	750÷800	—	850÷950	1000÷1150	—	9
BeO-Cr_2O_3	—	225÷300	—	650÷700	>700	—	10
MgO-Cr_2O_3	—	200÷405	400÷500	500÷600	600÷750	750÷800	11
CaO-Cr_2O_3	—	400÷850	—	>900	>925	—	12
ZnO-Cr_2O_3	<200	200÷300	300÷350	350÷450	450÷500	500÷900	13
CdO-Cr_2O_3	—	>600	—	—	—	—	10
CuO Cr_2O_3	—	100÷200	200÷225	225÷350	>400	—	14
PbO Cr_2O_3	—	>200	—	—	>450	—	10
Al_2O_3-Cr_2O_3*	—	—	—	—	—	—	9
SiO_2-Cr_2O_3*	—	—	—	—	—	—	9
TiO_2-Cr_2O_3*	—	—	—	—	—	—	9
MgO-Al_2O_3	—	200÷250	250÷450	—	>550	—	15
CuO-Al_2O_3*	—	—	—	—	—	—	9

* Für diese Paare konnten wegen der wenigen ausgeführten Versuche die Grenzen der verschiedenen Perioden nicht genau festgelegt werden.

Literatur zu Tabelle 52.

[1] G. F. HÜTTIG, H. KITTEL: Gazz. chim. ital. **63** (1933), 833. — G. F. HÜTTIG, D. ZINKER, H. KITTEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 306. — G. F. HÜTTIG, G. SIEBERT, H. KITTEL: Acta physicochim. URSS **2** (1935), 129. — G. F. HÜTTIG, TH. MEYER, H. KITTEL, S. CASSIRER: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 225. — H. KITTEL: Z. physik. Chem., Abt. A **178** (1937), 81. — G. F. HÜTTIG u. Mitarbeiter: Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 209. — G. F. HÜTTIG: J. Chim. physique **36** (1939), 84.

[2] H. KITTEL, G. F. HÜTTIG, Z. HERMANN: Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933), 209. — E. ROSENKRANZ, B. STEINER, H. KITTEL, G. F. HÜTTIG: Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 22. — G. F. HÜTTIG, W. NOVAK-SCHREIBER, H. KITTEL: Z. physik. Chem., Abt. A **171** (1934), 83. — G. F. HÜTTIG, TH. MEYER, H. KITTEL, S. CASSIRER: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 225. — H. KITTEL: Z. physik. Chem., Abt. A **178** (1937), 81.

[3] H. KITTEL, G. F. HÜTTIG, Z. HERMANN: Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933), 209. — G. F. HÜTTIG, D. ZINKER, H. KITTEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 306. — H. KITTEL, G. F. HÜTTIG: Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 256. — G. F. HÜTTIG, J. FUNKE, H. KITTEL: J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 2470.

[4] H. KITTEL, G. F. HÜTTIG: Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 256.

[5] H. KITTEL, G. F. HÜTTIG: Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 26. — G. F. HÜTTIG: D. ZINKER, H. KITTEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 306. — G. F. HÜTTIG, N. E. TSCHAKERT, H. KITTEL: Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 241. — G. F. HÜTTIG, TH. MEYER, H. KITTEL, S. CASSIRER: Z. anorg. allg. Chem. **224**

(1935), 225. — G. F. Hüttig, M. Ehrenberg, H. Kittel: Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 112. — H. Kittel: Z. physik. Chem., Abt. A **178** (1937), 81. — G. F. Hüttig: Verh. X. Internat. Kongr. Chem. **2** (1938), 678. — G. F. Hüttig u. Mitarbeiter: Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 209. — G. F. Hüttig: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 570; J. Chim. physique **36** (1939), 84.

[6] H. Kittel: Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934), 49. — G. F. Hüttig, G. Siebert, H. Kittel: Acta physicochim. URSS **2** (1935), 129.

[7] H. Kittel: Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934), 49. — G. F. Hüttig, Th. Meyer, H. Kittel, S. Cassirer: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 225. — H. Kittel: Z. physik. Chem., Abt. A **178** (1937), 81.

[8] H. Kittel: Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934), 49.

[9] G. F. Hüttig, Th. Meyer, H. Kittel, S. Cassirer: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 225.

[10] H. Kittel: Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 1.

[11] H. Kittel, G. F. Hüttig: Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 193. — G. F. Hüttig, D. Zinker, H. Kittel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 306. — Th. Mayer, G. F. Hüttig, O. Hnevkowski, H. Kittel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 429.

[12] J. Hampel: Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 297.

[13] G. F. Hüttig, R. Radler, H. Kittel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 442. — O. Kostelitz: Kolloid-Beih. **41** (1934), 58. — J. Hampel: Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 297. — G. F. Hüttig, Th. Meyer, H. Kittel, S. Cassirer: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 225. — G. F. Hüttig, S. Cassirer, E. Strotzer: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936), 215. — G. F. Hüttig, H. Theimer: Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 51; Kolloid-Z. **100** (1942), 162.

[14] O. Kostelitz: Kolloid-Beih. **41** (1934), 58. — H. Kittel: Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 1. — G. F. Hüttig, Th. Meyer, H. Kittel, S. Cassirer: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 225.

[15] G. F. Hüttig, D. Zinker, H. Kittel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 306.

Tabelle 53. *Fortschritt der Vereinigung zweier Oxyde als Funktion der Erhitzungstemperatur.* (Nach Jander.)

System	1. Periode Oberflächen-Reaktion; 1. Maximum der katalytischen Wirkung t°	2. Periode Bildung dünner Schichten am Phasenkontakt; Abnahme der katalytischen Wirkung t°	3. Periode Kristallisation der dünnen Schicht und Massenreaktion; 2. Maximum der katalytischen Wirkung t°	4. Periode Kristallisation der Masse und Ausheilung der Kristalle t°	Literatur
ZnO-Al_2O_3	<700	$700 \div 800$	$800 \div 900$	>900	[1]
MgO-Al_2O_3	$400 \div 600$	$600 \div 800$	820	>920	[2]
NiO-Al_2O_3	<730	$730 \div 800$	$850 \div 900$	$900 \div 1100$	[3]
ZnO-Cr_2O_3	$200 \div 300$	$300 \div 450$	$450 \div 650$	$650 \div 800$	[4]
ZnO-Fe_2O_3	—	—	600	—	[5]
MgO-TiO_2	<700	$700 \div 800$	$800 \div 950$	—	[6]
ZnO-SiO_2	<500	$800 \div 900$	930	965	[7]
MgO-V_2O_5	$300 \div 350$	$350 \div 450$	$450 \div 530$	$530 \div 650$	[8]
CuO-WO_3	—	—	512	—	[9]

[1] W. Jander, K. Bunde: Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345.

[2] W. Jander, H. Pfister: Ebenda **239** (1938), 95.

[3] W. Jander, K. Grob: Ebenda **245** (1940), 67.

[4] W. Jander, K. F. Weitendorf: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 435.

[5] W. Jander, H. Herrmann: Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 225.

[6] W. Jander, G. Leuthner: Ebenda **241** (1939), 57.

[7] W. Jander, F. Riehl: Ebenda **246** (1941), 81.

[8] W. Jander, G. Lorenz: Ebenda **248** (1941), 105.

[9] W. Jander, W. Wenzel: Ebenda **246** (1941), 67.

Dieses System zeigt auch *Analogien* zu dem der entsprechenden Hydroxyde $Cu(OH)_2$-$Fe(OH)_3$[1] oder zu Salzpaaren von Kupfer und Eisen[2], Mischungen, die ebenfalls wirksamer als die Komponenten bei der Hydroperoxydzersetzung sind und später besprochen werden sollen. Ebenso wie dort, so steigert auch in den erwähnten Versuchen von KURIN und Mitarbeitern die Anwesenheit zweier Elemente, die mehrere Oxydationsstufen besitzen, die Leichtigkeit von Oxydationsvorgängen an der Katalysatoroberfläche und so auch die Wirksamkeit des ganzen Katalysators durch einen *synergetischen* Verstärkungsmechanismus. Die Aktivierungsenergie für die Katalysatoren CuO-Fe_2O_3 ist nämlich kleiner als bei reinem Fe_2O_3 und hat ein Minimum bei 20% CuO.

β) MgO-Kontakte.

Unter den Magnesiumoxyd enthaltenden Mischungen werden der Katalysator MgO-Fe_2O_3 bei der Konversion von Wassergas[3] und MgO-Cr_2O_3 bei der Dehydrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen zu Olefinen oder von Olefinen zu Diolefinen[4] angewandt. Hierbei ist der Vorteil, daß die thermische Spaltung und die Abscheidung elementaren Kohlenstoffs zurückgedrängt werden. Höchstwahrscheinlich liegt das Magnesiumoxyd in diesen Katalysatoren chemisch gebunden in Form des Spinells vor.

γ) ZnO-Cr_2O_3-Kontakte.

Im Gegensatz zu den vorigen sind die am meisten untersuchten und am häufigsten angewandten Mischungen die mit *Zinkoxyd*, welche sanfte Katalysatoren für Hydrierung und Dehydrierung darstellen. Zinkoxyd erlaubt nämlich Kohlenoxyd quantitativ und ohne Methanbildung zu *Methanol* zu hydrieren; bei höherer Temperatur kann es gewisse Olefinkohlenwasserstoffe zu Diolefinen dehydrieren, ohne daß merkliche thermische Spaltung unter Bildung leichterer Kohlenwasserstoffe oder elementaren Kohlenstoffs usw. einträte. Seine hohe Rekristallisationstendenz verhindert allerdings im allgemeinen seine Anwendung im reinen Zustand. Der übliche und auch einer der wirksamsten Verstärker ist Chromoxyd.

Eine beträchtliche Anzahl von Forschern haben sich damit beschäftigt, wie die Wirksamkeit mit Zusammensetzung und Herstellungsweise variiert. Die systematischesten Arbeiten, die in bedeutenden Industrielaboratorien ausgeführt wurden, sind allerdings nicht veröffentlicht.

Auch Aluminiumoxyd ist als Verstärker wirksam, jedoch viel weniger, insbesondere was die Alterungsbeständigkeit angeht.

In allen Einzelheiten ist das System ZnO-Cr_2O_3 für die Katalyse der Synthese und Zersetzung von Methanol studiert worden. Alle Autoren schreiben übereinstimmend den Mischkatalysatoren eine viel höhere Wirksamkeit zu als den einzelnen Komponenten. Dieser Katalysator befindet sich schon unter den ersten Vorschlägen der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* für die Methanolsynthese[5]. PATART[6] führt die katalytische Wirksamkeit auf das Vorliegen basischer Zinkchromite zurück.

---

[1] A. QUARTAROLI: Gazz. chim. ital. **55** (1925), 252, 619; **57** (1927), 234.
[2] L. VAN BOHNSON, A. C. ROBERTSON: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2512.
[3] R. E. BREWER, L. H. RYERSON: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 1047. — G. L. BRIDGER, D. C. GERNES, H. L. THOMPSON: Chem. Engng. Progr. **44** (1948), 363.
[4] JU. S. SALKIND, G. L. BULAWSKY: Plast. Massen URSS **1935**, Nr. 3, 9.
[5] Fr. Pat. 571 356 vom 1. Oktober 1923. — Deutsche Prior. 23. Juli 1923.
[6] G. PATART: Fr. Pat. 540 343 vom 19. August 1921; It. Pat. 248 686 vom 4. Mai 1926.

NATTA[1] hat aber durch Röntgenanalyse nachgewiesen, daß die durch Reduktion der basischen Zinkchromate gewonnenen Katalysatoren alle freies Zinkoxyd enthalten. Allerdings sind in den Röntgendiagrammen die Linien des Zinkoxyds verbreitert, was beweist, daß die Kristalle äußerst klein sind. So wird die verstärkende Wirkung des Chromoxyds darauf zurückgeführt, daß es die Sinterung der Zinkoxydkriställchen verhindert.

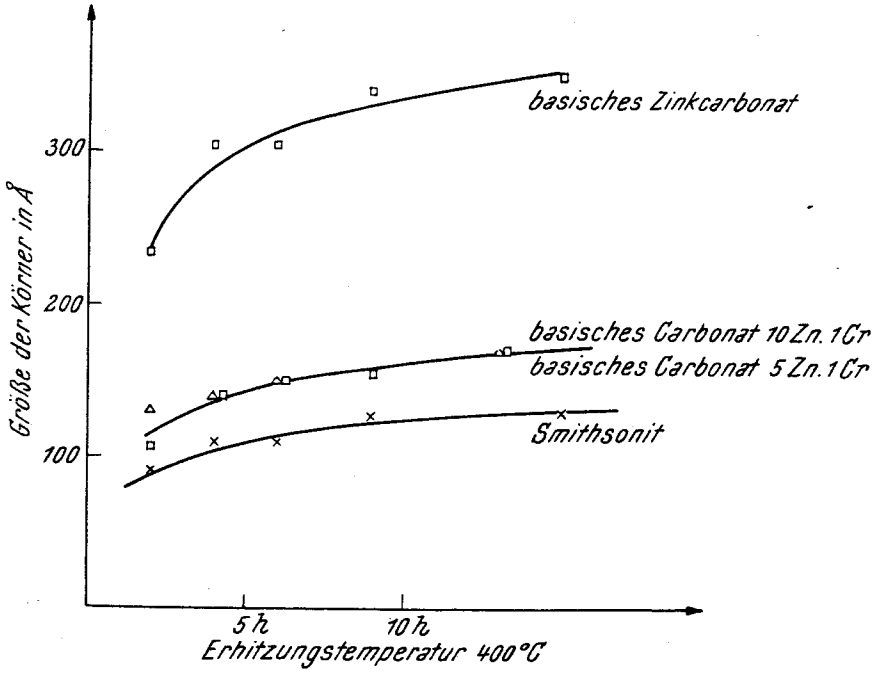


Abb. 51. Vergrößerung der Kristalle mit der Zeit bei 400° C. (Nach NATTA und Mitarbeitern.)

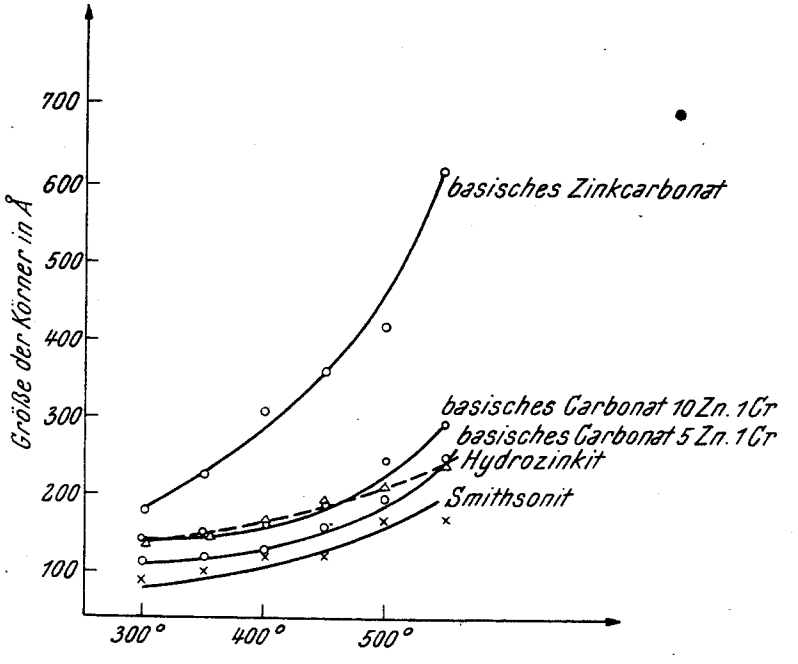


Abb. 52. Vergrößerung der Kristalle von einigen Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen. (Nach NATTA und Mitarbeitern.)

Daß Chromoxyd allein keine oder doch kaum eine katalytische Wirkung bei der Methanolsynthese hat, wurde gezeigt von CRYDER und FROLICH[2], von NATTA[3] und von MOLSTAD und DODGE[4]. Die erstgenannten wollen direkt die katalytische Wirkung null gefunden haben. NATTA findet eine kleine Wirksamkeit (etwa $1 \div 5\,\%$ des theoretischen Umsatzes bei gleichzeitigen sekundären katalytischen Wirkungen bei Temperaturen innerhalb 400° und vorwiegend solche ohne Methanolbildung oberhalb 450°); die letztgenannten Autoren finden eine schwache Wirkung ähnlich derjenigen reinen Zinkoxyds. NATTA und Mitarbeiter[5] haben verschiedene Katalysatoren auf Basis von reinem oder mit Cr_2O_3 aktiviertem Zinkoxyd elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Ihre in Tabelle 55 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß das aus dem Carbonat

[1] G. NATTA, s. Fußnote [5].
[2] D. S. CRYDER, P. K. FROLICH: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 867.
[3] G. NATTA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.
[4] M. C. MOLSTAD, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 134.
[5] G. NATTA, P. CORRADINI: Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids, Gothenburg **1952**, 619. — G. NATTA: J. Chim. physique **51** (1954), 702.

oder aus anderen Salzen erhaltene Oxyd aus Kristallen viel größerer Dimensionen besteht als die der Mischkatalysatoren oder das durch Calcinierung des Smithsonits hergestellte ZnO. Das Wachstum dieser Kristalle

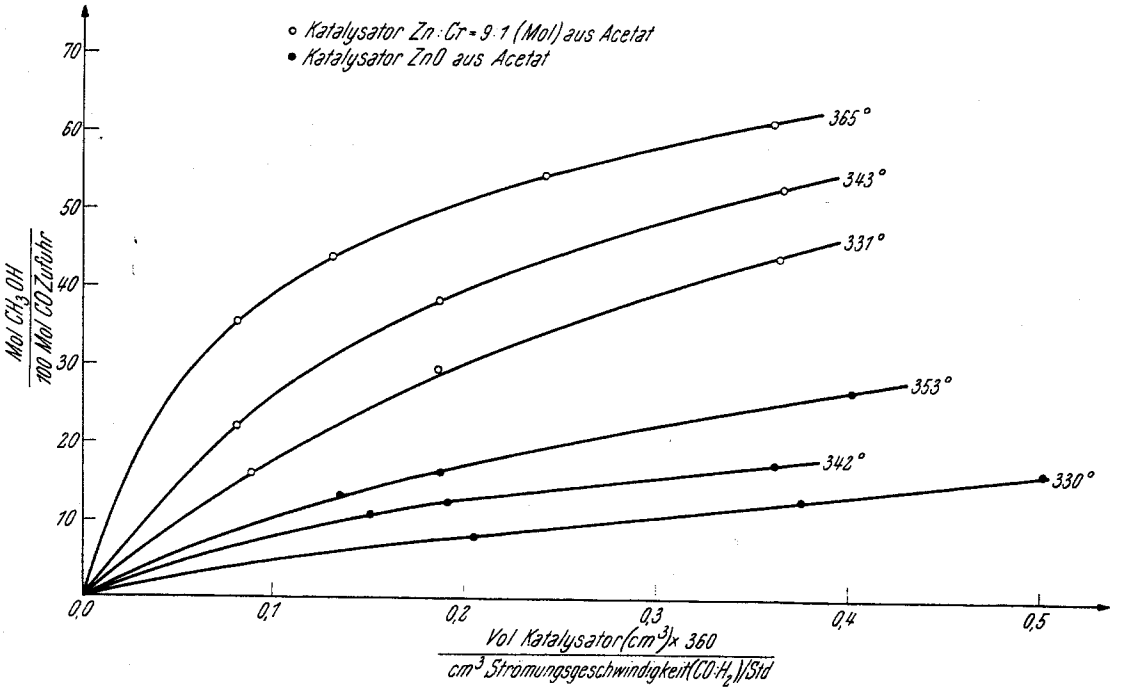


Abb. 53. Reaktionsisotherme $CO + 2\ H_2 = CH_3OH$ auf zwei ZnO-Katalysatoren. (Nach NATTA und Mitarbeitern.)

durch längere Wärmeeinwirkung bei 400° C (Abb. 51) scheint sowohl für reines als auch für aktiviertes Zinkoxyd prozentual gleich groß zu sein. Bei höherer Temperatur jedoch (Abb. 52) erfährt das Oxyd aus basischem Carbonat ein sehr viel größeres Wachstum. Vom Gesichtspunkt der thermischen Stabilität aus gesehen verhält sich das Smithsonit ungefähr so wie das aktivierte Oxyd, und dies wahrscheinlich deshalb, weil es kleine Mengen an Verunreinigungen enthält, die als Promotor wirken.

Diese Ergebnisse würden beweisen, daß dem Promotor in der Phase der Herstellung des Katalysators, oder wenn man hohe Temperaturen erreicht,

Tabelle 54. *Einfluß von Chromoxyd auf Wirksamkeit und Alterungsbeständigkeit von Zinkoxyd bei der Methanolsynthese.* (Nach alten Angaben von NATTA.)

Arbeitsstunden	Zinkoxyd Kahlbaum Druck 300 atm			2,5 ZnO. 1 Cr_2O_3 Druck 250 atm		
	Temp. °C	l Gas/Std.	gr CH_3OH pro m^3	Temp. °C	l Gas/Std.	gr CH_3OH pro m^3
2	413	2700	41,5	400	3200	38,5
3	411	3500	33,4	400	2900	40,3
4	405	3000	30,7	390	3300	34,3
6	410	3200	25,6	400	3500	27,3
8	—	—	—	400	3000	41,8
10	—	—	—	405	2700	44,6

besondere Bedeutung zukommt. In der Praxis hat er jedoch einen erheblichen Einfluß auf die Aktivität des Kontaktes, wie man aus den Reaktionsisothermen der Abb. 53 ersieht. Außerdem ist der Genauigkeit wegen zu sagen, daß nach

den Arbeiten von NATTA die Wirksamkeit des reinen Zinkoxyds nicht konstant, sondern sehr erheblich mit der Zeit veränderlich ist.

Katalysatoren aus Zinkoxyd können gleich nach der Herstellung eine sehr hohe Wirksamkeit haben, diese Wirkungen fallen aber rasch mit der Zeit ab

Tabelle 55. *Mittlere Korngröße von nach verschiedenen Methoden hergestellten ZnO-Kristallen.* (Nach NATTA und Mitarbeitern.)

Herstellungsmethode	Mittlere Korngröße Å
Verbrennung von Zn	>1000
Sublimation von ZnO	$\gg 1000$
Zersetzung von $Zn(NO_3)_2$ bei 500°	$\gg 1000$
Zersetzung von Zn-oxalat bei 500°	500
Zersetzung von Zn-formiat bei 500°	500
Zersetzung von Zn-acetat bei 300°	250
Zersetzung von basischem Zn-Carbonat bei 300°	200
Zersetzung von neutralem Zn-Carbonat (Smithsonit) bei 350°	90

(nach wenigen Stunden auf weniger als die Hälfte), wie man aus Tabelle 54 ersieht. Im Gegensatz dazu haben die mit Chromoxyd verstärkten Katalysatoren eine Wirkung, die nicht merklich zeitabhängig ist (auch nach monatelangem Arbeiten).

Interessant ist der Befund, daß die besten Katalysatoren durch Reduktion von basischem Zinkchromat oder von den Produkten der Tränkung von Zinkoxyd mit kleinen Prozentsätzen von Chromsäure oder Ammoniumchromat erhalten werden, während die durch gemeinsame Fällung von Zinkoxyd und Chromhydroxyd erhaltenen weniger aktiv anfallen. Dies ist von verschiedenen Autoren festgestellt worden[1]. Schlecht stimmen die Ergebnisse der verschiedenen Forscher über die Menge von Chromoxyd überein, die die besten Resultate gibt, wie man aus Tabelle 56 sieht.

Die Werte von MOLSTAD und DODGE (Abb. 54) und die von CRYDER und FROLICH sind auf die gleiche Gewichtsmenge Katalysator bezogen. Wenn man sie dagegen auf gleiches Volumen bezieht (was vor allem für die durch Mitfällung der Hydroxyde erhaltenen Katalysatoren wichtig ist, die nach kurzem Gebrauch schrumpfen und sich beträchtlich zusammenziehen), so verschieben sich die Maxima zu dem Verhältnis $2\,ZnO : Cr_2O_3$ für die Versuche von MOLSTAD und DODGE und $3\,ZnO : Cr_2O_3$ für die Messungen von CRYDER und FROLICH. Dies ist ein Beweis mehr für das früher Gesagte, wie wichtig es ist, daß das Chromoxyd sich über die Oberfläche des Zinkoxyds verteilt befindet. Bei den Katalysatoren aus der Tränkung von ZnO mit CrO_3 (CRYDER und FROLICH) bekommt man das Wirkungsmaximum bei kleineren Chromgehalten als bei durch Mitfällung von Hydroxyden hergestellten Katalysatoren (MOLSTAD und DODGE).

Ohne Zweifel hängt aber die Menge von Chromoxyd, die die maximale Wirksamkeit ergibt, auch von der Natur des verwandten Zinkoxyds ab. Fein verteilte Sorten von Zinkoxyd erfordern größere Mengen an Verstärker. Dagegen sind

[1] G. T. MORGAN, R. TAYLOR, T. Y. HELDLEY: J. Soc. chem. Ind. **47** (1928), 117T. — D. S. CRYDER, P. K. FROLICH: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 867. — G. NATTA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13. — V. M. GRINEVICH: J. Chim. appl. URSS **18** (1945), 90.

gewisse schon für sich aktive und stabile Sorten von Zinkoxyd gegen die verstärkende Wirkung des Chromoxyds empfindlich.

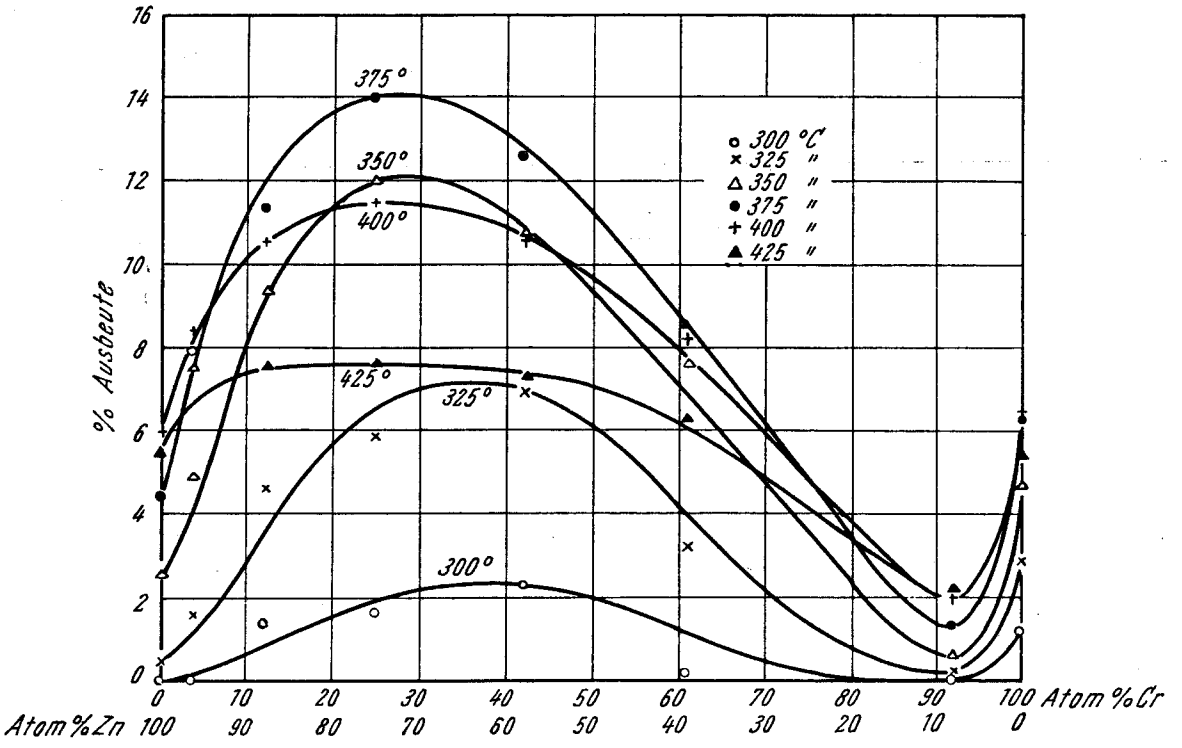


Abb. 54. Methanolausbeute aus Kohlenoxyd im Standardversuch bei 178 atm. (Nach MOLSTAD und DODGE.)

Zum Beispiel der durch Tieftemperaturspaltung von Smithsonit (neutrales Zinkcarbonat) erhaltene Zinkoxydkatalysator, der an sich schon sehr wirksam ist, vermehrt seine Wirksamkeit nur, wenn er mit minimalen Mengen von Chromsäure getränkt wird, vermindert sie aber beträchtlich, wenn man ihn mit der Menge Chromsäure tränkt, die für andere Zinkoxydsorten zu einem Wirkungsmaximum führt. Auch das durch thermische Zersetzung von trockenem geschmolzenem Zinkacetat erhaltene Zinkoxyd, das an sich ein sehr guter Katalysator ist, benimmt sich ähnlich. Man kann ihm kleine Mengen Chromoxyd zusetzen, wenn man seine Hochtemperaturbeständigkeit steigern will, aber seine Wirksamkeit nimmt dabei nicht merklich zu[1].

Die Chromoxydwirkung ist kennzeichnend für einen „strukturellen Verstärker". Das geht auch daraus hervor, daß die Adsorptionswärme für Wasserstoff an Mischungen ZnO-Cr_2O_3 identisch ist[2] (21000 cal) mit der an reinem Zinkoxyd gemessenen (GARNER und KINGMAN[3]).

Wenn auch manche Verfasser behaupten, daß Chromoxyd für sich ein Katalysator mit einer Wirksamkeit derselben Größenordnung wie Zinkoxyd für die Methanolsynthese sei (MOLSTAD und DODGE[4]), so kann man doch aus ihren Untersuchungen nicht entnehmen, daß in der Mischung eine Wechselverstärkung stattfindet, weil der Zusatz von kleinen Mengen Zinkoxyd die Wirksamkeit des Cr_2O_3 herabsetzt und erst größere Mengen sie steigern.

---

[1] G. NATTA: Unveröffentlichte Arbeit.
[2] H. S. TAYLOR: Nature **128** (1931), 636.
[3] W. E. GARNER, F. E. T. KINGMAN: Trans. Faraday Soc. **27** (1931), 322; Nature **126** (1930), 352.
[4] M. C. MOLSTAD, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 134.

Aus unseren eigenen Untersuchungen (Natta[1]) geht demgegenüber hervor, daß ein durch Erhitzen von Hydroxyd gewonnenes Chromoxyd bei der Methanolsynthese nur eine ganz kleine Wirksamkeit zeigt, aber eine größere für Nebenreaktionen, besonders bei hoher Temperatur. Es gibt andererseits Sorten von

Tabelle 56. *Optimale Zusammensetzung des Katalysators ZnO-Cr_2O_3 der Methanolsynthese.*

Literatur	Autoren	Herstellungsmethode	Synthese-Reaktion	Spaltung
1	Molstad u. Dodge	Mitgefällte Hydroxyde	6 ZnO — 1 Cr_2O_3	—
2	Huffman u. Dodge	desgleichen	8 ZnO — 1 Cr_2O_3	8 ZnO — 1 Cr_2O_3
3	Cryder u. Frolich	$Zn(OH)_2 + CrO_3$	8 ZnO — 1 Cr_2O_3	8 ZnO — 1 Cr_2O_3
4	Brown u. Galloway	$ZnCrO_4$	2 ZnO — 1 Cr_2O_3	—
5	Kostelitz	Zinkcarbonat + Cr_2O_3	—	40 ZnO — 1 Cr_2O_3
6	Weltistowa, Dolgow und Karpow	Mechanische Mischung der Oxyde	4 ZnO — 1 Cr_2O_3	—
6	Dieselben	Anteigen von ZnO, Cr_2O_3 und CrO_3 mit Wasser	8 ZnO — 1 Cr_2O_3 — 1 CrO_3	—
7	Dolgow		8 ZnO — 1 Cr_2O_3	—
8	Plotnikow u. Iwanow		4 ZnO — 1 Cr_2O_3	—
9	Fleury		2 ZnO — 1 Cr_2O_3	—
10	Smith u. Hawk	$ZnO + CrO_3$	—	8 ZnO — 1 Cr_2O_3
11	Grinevich	$ZnO + CrO_3$	von 8 ZnO — 3 CrO_3 bis 2 ZnO — 1 CrO_3	—

[1] M. C. Molstad, B. F. Dodge: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 134.
[2] J. R. Huffman, B. F. Dodge: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 1056.
[3] D. S. Cryder, P. K. Frolich: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 867.
[4] R. L. Brown, A. E. Galloway: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 960.
[5] O. Kostelitz: Kolloid-Beih. **41** (1935), 58.
[6] W. M. Weltistowa, B. N. Dolgow, A. S. Karpow: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 9, 24; Chem. festen Brennstoffe **4** (1933), 492.
[7] B. N. Dolgow: Chem. festen Brennstoffe **3** (1932), 185, 282.
[8] W. A. Plotnikow, K. N. Iwanow: J. chem. Ind. URSS **7** (1930), 1136.
[9] G. A. Fleury: Mém. Poudres **24** (1930/31), 10.
[10] D. F. Smith, C. O. Hawk: J. physic. Chem. **32** (1928), 415.
[11] V. M. Grinevich: J. angew. Chem. URSS **18** (1945), 90.

hochwirksamem, reinem Zinkoxyd, bei denen der Zusatz von Chromoxyd nur die Alterung herabdrückt, und andere wieder, bei denen Chromoxyd kaum einen Einfluß hat. Für die wenig wirksamen Sorten (Zinkoxyd aus Hydroxyd) ist Chromoxyd ein sehr guter Verstärker. In Gegenwart von kleinen Mengen gibt es praktisch keine Nebenreaktionen (Bildung von Dimethyläther, Aldehyden,

[1] G. Natta: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.

Ketonen und Säuren), während diese in Gegenwart starker Zusätze von Chromoxyd sich bemerkbar machen[1].

Der Zusatz eines dritten Oxyds als Verstärker zu der Mischung ZnO-Cr_2O_3 ist im allgemeinen nutzlos, und nach DOLGOW und Mitarbeitern[2] sind die Effekte null oder sogar schädlich. Eine Ausnahme machen die schon früher bei den Metallkatalysatoren beschriebenen ternären Katalysatoren ZnO-Cr_2O_3-Cu (s. S. 577). Sie sind sehr wirksam, haben aber wegen der äußersten Empfindlichkeit des Kupfers gegen Schwefelverbindungen kleinere praktische Bedeutung.

Das von NATTA und Mitarbeitern[3] durchgeführte kinetische Studium der Synthesereaktion des Methanols mit ZnO-Cr_2O_3- und ZnO-Cr_2O_3-Cu-Katalysatoren hat zu dem folgendem, für beide Kontakttypen gültigen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit r geführt:

$$r = \frac{k\,C\,K_{CO}\,K^2_{H_2}\left(f_{CO}\,p_{CO}\,f^2_{H_2}\,p^2_{H_2} - \frac{1}{K_e}\,f_{CH_3OH}\,p_{CH_3OH}\right)}{(1 + K_{CO}\,f_{CO}\,p_{CO} + K_{H_2}\,f_{H_2}\,p_{H_2} + K_{CH_3OH}\,f_{CH_3OH}\,p_{CH_3OH})^3},$$

wo

k die Geschwindigkeitskonstante der direkten Reaktion in der adsorbierten Phase,

K_e die Gleichgewichtskonstante,

C die Molarkonzentration der aktiven Zentren pro Maßeinheit des Katalysators,

$p_{CO} \cdot p_{H_2}$, p_{CH_3OH} die Partialdrucke des Kohlenoxyds, des Wasserstoffs und des Methanols,

$f_{CO} \cdot f_{H_2}$, f_{CH_3OH} ihre Aktivitätskoeffizienten und

K_{CO}, K_{H_2}, K_{CH_3OH} die Konstanten ihres Adsorptionsgleichgewichts, die wir schon S. 583 definiert haben, sind.

Die Berechnung der verschiedenen Konstanten dieses Ausdrucks hat gezeigt, daß sich die kupferhaltigen Katalysatoren von den anderen unterschieden, weil sie eine geringere scheinbare oberflächliche Aktivierungsenergie und eine kleinere Adsorptionswärme der reagierenden Stoffe besitzen, wie man aus Tabelle 50, S. 584, sieht.

Außer bei der Methanolsynthese sind Katalysatoren ZnO-Cr_2O_3 auch bei der *Oxydation von Formaldehyd*[4] erprobt worden, wobei das Optimum mit einem Kontakt von 70 Atomprozent Zink erhalten wurde.

Die Katalysatoren sind auch für die *Dehydrierung* von Kohlenwasserstoffen bei 500÷700° benutzt worden, z. B. für die Gewinnung von Styrol aus Äthylbenzol[5].

Als *hydrierende* Katalysatoren haben sie nach VAUGHAN und LAZIER[6] kaum eine Wirkung auf Ketone; bei solchen Reaktionen üben sie auch eine dehydratisierende Wirkung auf den gebildeten Alkohol aus, die dem Cr_2O_3 zukommt wie in anderen Reaktionen (Zersetzung von Alkoholen) auch ADKINS und MILLINGTON[7] gefunden haben. WOODMAN und TAYLOR[8] haben dagegen gefunden,

---

[1] M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **15** (1933), 168.

[2] B. N. DOLGOW: Chem. festen Brennstoffe **3** (1932), 185, 282. — B. N. DOLGOW, M. N. KARPINSKI: Chem. festen Brennstoffe **3** (1932), 559.

[3] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON: Chim. e Ind. **35** (1953), 705. — G. NATTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON: Chim. e Ind. **37** (1955), 1015.

[4] F. RUMFORD: J. Roy. techn. Coll. **4** (1939), 427.

[5] S. R. SERGIENKO: C. R. Acad. Sci. URSS **29** (N. F. 8) (1940), 36.

[6] J. V. VAUGHAN, W. A. LAZIER: J. Amer. chem. Soc. **43** (1921), 3719.

[7] H. ADKINS, P. E. MILLINGTON: J. Amer. chem. Soc. **51** (1929), 2449.

[8] J. F. WOODMAN, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1393.

daß sie eine beträchtliche Wirksamkeit bei der Äthylenhydrierung haben, aber auch eine kondensierende Wirkung, die die Bildung von Polymerisationsprodukten begünstigt.

Wichtiger ist jedoch die Anwendung der Katalysatoren ZnO-Cr_2O_3 zur Hydrierung von Carbonylgruppen in Gegenwart von einer Doppelbindung, die von SAUER und ADKINS[1] und von KOMORI[2] als möglich erkannt wurde. Man erhält aus ungesättigten Säuren durch Hydrierung ungesättigte Alkohole. Dies ist sehr interessant, wenn man bedenkt, daß mit gewöhnlichen Hydrierkatalysatoren die Doppelbindung leichter hydriert wird. Der hier verwendete Katalysator wird meist durch Zersetzung von Zinkammoniumchromat gewonnen (entsprechend den Kupferchromitkatalysatoren), und es ist festzuhalten, daß in ihm, wenn nicht das gesamte, so doch fast das gesamte Zinkoxyd in Form von Zinkchromit an Chromoxyd gebunden ist.

Der Zusatz kleiner Mengen von Cu, Co, Cd, Fe während der Fällung des Doppelchromats soll günstig, der von Barium ungünstig wirken[3].

Die Verwendung von Katalysatoren ZnO-V_2O_3[1] hat weniger gute Resultate ergeben als die von ZnO-Cr_2O_3.

δ) Kontakte ZnO-Al_2O_3 und ZnO-Fe_2O_3.

Zinkoxyd kann für die Methanolsynthese auch mit Aluminiumoxyd verstärkt werden. Nach NATTA[4] haben solche Katalysatoren eine größere Sinterungstendenz als ZnO-Cr_2O_3. In Abb. 5, S. 432, sind die Röntgenaufnahmen einiger ZnO-Al_2O_3-Kontakte wiedergegeben. Während Zinkoxyd (aus basischem Carbonat) ziemlich scharfe Linien gibt, zeigt ein Katalysator 2 ZnO-1 Al_2O_3, dargestellt durch Mitfällung der Hydroxyde und Entwässerung bei 430°, die Zinkoxydlinien stark verbreitert und beweist so, daß dieses Oxyd in äußerst kleinen Kristallen vorliegt. Noch feiner werden die Kristallite des ZnO-Cr_2O_3-Kontakts, ob dieser nun durch Mitfällung der Hydroxyde oder aus basischem Chromat erhalten wurde.

Nach Erhitzen auf höhere Temperatur oder nach einer gewissen Arbeitszeit als Katalysator beobachtet man aber, daß bei dem Aluminiumoxyd enthaltenden Katalysator die Linien des Zinkoxyds langsam *schärfer* werden, was anzeigt, daß die Anwesenheit von Aluminiumoxyd im Gegensatz zum Chromoxyd *nicht* imstande ist, die Sinterung des Zinkoxyds zu verhindern. Hierauf kann die kleinere Wirksamkeit der Katalysatoren ZnO-Al_2O_3 verglichen mit ZnO-Cr_2O_3 zurückgeführt werden.

ZnO-Al_2O_3 ist auch als Katalysator vorgeschlagen worden zur *Dehydrierung* von Kohlenwasserstoffen, z. B. für die von Äthylbenzol zu Styrol[5] und für die „Isosynthese"[6], von der wir bei den Katalysatoren Al_2O_3-ThO_2 (S. 607) ausführlicher sprechen werden.

Was die ZnO-Fe_2O_3-Kontakte angeht, so hat HÜTTIG[7] außer dem stöchiometrischen Gemisch auch das gesamte System nach Vorerhitzung auf verschiedene

---

[1] J. SAUER, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 1.
[2] S. KOMORI: J. Soc. chem. Ind. Japan **41** (1938), 219B; **42** (1939), 46B.
[3] S. KOMORI: J. Soc. chem. Ind. Japan **43** (1940), 337B.
[4] G. NATTA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 13.
[5] J. S. SAMKIND, G. L. BULAWSKY: Plast. Massen URSS **1935**, Nr. 3, 9.
[6] D. R. DEWEY: Chim. et Ind. **55** (1946), 327. — H. PICHLER, K. H. ZIESECKE: Brennstoff-Chem. **30** (1949), 13, 60, 81.
[7] G. F. HÜTTIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 571; Atti Congr. int. Chim., X Congr., Roma **2** (1938), 678; J. Chim. physique **36** (1939), 84; Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 209.

Temperaturen bei der Zersetzung des Stickoxyduls untersucht. Während die auf 300° (wo nach S. 588 die erste Aktivierung liegt) erhitzten Proben die größte Wirksamkeit bei hohen Gehalten an ZnO aufweisen, haben die auf 600° (zweite Aktivierung) erhitzten ihr Maximum bei hohen Gehalten an Fe_2O_3. In der Periode der ersten Aktivierung beobachtet man auch ein hohes Maximum des Adsorptionsvermögens bei sehr ZnO-reichen Mischungen.

d) Mischkatalysatoren aus zweiwertigen und vierwertigen Oxyden.

Unter den vierwertigen Oxyden ist das in Mischkatalysatoren am häufigsten verwendete das Siliciumdioxyd. Von ihm werden wir aber ausführlicher erst in dem Kapitel über Trägerkontakte sprechen (S. 657), weil es mehr als Träger denn als Verstärker angewandt wird. Hier wollen wir nur den Katalysator MgO-SiO_2 erwähnen, der technisch für die *Krackung* benutzt wird[1]. Über ihn sind noch nicht viele Arbeiten erschienen, zum Unterschied von den Katalysatoren Al_2O_3-SiO_2, von denen wir im nächsten Abschnitt (S. 607) sprechen werden. Es scheint jedoch, daß er erhebliche Verbesserungen der Krackung gestattet, besonders im Hinblick auf die Benzinausbeute, die Stabilität und Lebensdauer des Katalysators. Das erhaltene Benzin hat allerdings eine kleinere Oktanzahl, doch höhere Suszeptibilität gegenüber Bleitetraäthyl als das mit Kieseltonerde-Katalysatoren erzeugte. Über die Verwendung der MgO-SiO_2-Kontakte für die Butadien-Herstellung aus Alkohol werden wir ausführlich im Kap. IV b berichten.

Die anderen vierwertigen Oxyde werden selten und meist in Mischung mit anderen Oxyden als Verstärker benutzt. Das kommt vielleicht daher, daß die durch ihre Eigenschaften hierfür geeigneten Oxyde ziemlich seltenen Elementen angehören (Zr, Th, Ce), und daß außer in Sonderfällen ihre Wirkung praktisch nicht sehr von der des Aluminium- und Chromoxyds verschieden ist.

Ein sicher sehr interessanter Katalysator aus dieser Gruppe ist aber der von Pichler und Ziesecke[2] für die Isosynthese benutzte Kontakt ZnO-ThO_2. Isosynthese ist die Synthese verzweigter Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen. Diese Reaktion wird von Thoriumoxyd katalysiert, der Zusatz von Zinkoxyd aber steigert die Ausbeute an flüssigen Produkten. Bessere Resultate werden, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden (S. 606), durch Zusatz von Aluminiumoxyd erhalten.

Eingehend untersucht wurden dagegen Katalysatoren auf der Grundlage des *Manganoxyds*, die unter dem Namen *Hopcalit* gehen. Es handelt sich um Mischungen mit anderen Oxyden (hauptsächlich Kupferoxyd), die ebenfalls oxydierend wirken. Diese Mischungen haben infolge einer interessanten Wechselverstärkung eine beträchtliche katalytische Wirkung und können Kohlenoxyd mit atmosphärischem Sauerstoff schon bei Zimmertemperatur oxydieren.

Das Studium des Hopcalits ist in Amerika begonnen worden, um einen Katalysator für Gasmasken zu finden[3]. Die Arbeiten sind zahlreich und noch zahlreicher die Oxydmischungen, die für diesen Zweck erprobt wurden: MnO_2-CuO, MnO_2-Ag_2O, MnO_2-Co_2O_3, MnO_2-NiO_x, Co_2O_3-CuO usw. und auch ternäre und quaternäre Mischungen. Ihre Darstellung geschieht durch Mischen der beiden Oxyde im feuchten Zustand, gegebenenfalls in wässeriger Suspension.

---

[1] R. W. Richardson, F. B. Johnson, L. V. Robbins: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 1729.

[2] H. Pichler, K. H. Ziesecke: Brennstoff-Chem. **30** (1949), 13, 60, 81. — D. R. Dewey: Chim. et Ind. **55** (1946), 327.

[3] A. B. Lamb, W. C. Bray, J. C. W. Frazer: Ind. Engng. Chem. **12** (1920), 213.

Die Oxydkomponenten selbst haben schon eine gewisse mehr oder weniger starke katalytische Wirkung bei der Oxydation des Kohlenoxyds, vor allem das Mangandioxyd, das eingehend von FRAZER[1] untersucht wurde. Dieser Autor kam zu dem Schluß, daß die beiden wichtigsten Faktoren die feine Verteilung der Oxyde und die Abwesenheit von oberflächlich adsorbierten Salzen, vor allem Alkalisalzen, seien.

Beide Tatsachen (die Herstellungsmethode und die Wirksamkeit auch der reinen Oxyde) lassen den Zweifel aufkommen, ob Hopcalit ein echter verstärkter Katalysator oder nur eine Mischung von zwei oder mehr Katalysatoren sei. Dennoch zeigt er trotz seiner Herstellungsweise klar einen Verstärkereffekt, weil seine Wirksamkeit größer ist als die beider Komponenten. Wahrscheinlich findet während der Vermischung auf nassem Wege eine Zusammenlagerung der Teilchen statt, die zu dieser Wirksamkeitssteigerung führt[2].

Die außergewöhnliche Wirksamkeit des Hopcalits steht in Beziehung zu einer sehr kleinen Aktivierungswärme, die nach SCHURMOWSKAJA und BRUNS[3] zwischen 5000 und 7000 cal/Mol liegen soll. Nach NEUMANN[4] ist die Wirksamkeit auf die leichte Abgabe von Sauerstoff zurückzuführen; die Komponenten der Hopcalite haben nämlich eine recht hohe Sauerstofftension, die in folgender Reihenfolge abnimmt: Ag_2O, MnO_2, Co_3O_4, NiO_x, CuO. In der gleichen Reihenfolge nimmt nun auch die Wirksamkeit der einzelnen reinen Oxyde bei der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds ab. Die Sauerstofftension der Mischungen ist sogar noch höher als die der Komponenten.

PITZER und FRAZER[5] behaupten demgegenüber, daß es zwei Faktoren sind, die die Wirksamkeit der verschiedenen Oxyde und damit auch ihrer Mischungen bestimmen. Vor allem ist es die freie Energie der Reduktion des Oxyds durch Kohlenoxyd, die negativ sein muß (was in gewissem Sinne mit der von NEUMANN in den Vordergrund gestellten erheblichen Sauerstofftension übereinstimmt); an zweiter Stelle handelt es sich um den Atomabstand Metall-Sauerstoff. In einer Reihe von Versuchen der Verfasser mit auf verschiedenen Wegen hergestellten Oxyden soll sich ergeben haben, daß nur die Oxyde mit dem Atomabstand Metall-Sauerstoff zwischen 1,75 und 1,85 Å, also Co_3O_4, MnO_2, Ni_2O_3 und Co_2O_3 (Tabelle 57) die Oxydation von Kohlenoxyd schon bei 0° katalysieren. (GeO_2 katalysiert nicht, obgleich sein Abstand zwischen dem von Co_3O_4 und MnO_2 liegt, weil die freie Energie seiner Reduktion positiv ist.)

Nach diesen Verfassern sollte man aus solchen Beobachtungen sowie aus Vergiftungsversuchen schließen, daß die Molekel des Kohlenoxyds an zwei sehr benachbarten Punkten (Zentren) des Katalysators adsorbiert wird, die man mit einem Metallatom und einem im Gitter benachbartem Sauerstoffatom zu identifizieren hätte. Der Abstand C—O im Kohlenoxyd wird auf 1,15 Å geschätzt, ist also deutlich kleiner als der von 1,75 bis 1,85 Å, der den katalytisch wirksamsten Oxyden zukommt. Es ist jedoch möglich, daß diese letzteren Abstände mit der Struktur der absorbierten Moleküle vereinbar sind, wenn man die Valenzwinkel berücksichtigt.

Im allgemeinen darf man annehmen, daß an der Oberfläche des Kontakts zunächst eine Reduktion durch Kohlenoxyd stattfindet, welches so zu Kohlendioxyd wird, und dann eine Oxydation durch Sauerstoff, wobei das höhere

---

[1] J. C. W. FRAZER: J. physic. Chem. **35** (1931), 405.
[2] F. MERK, E. WEDEKIND: Z. anorg. allg. Chem. **192** (1930), 113.
[3] N. SCHURMOWSKAJA, B. BRUNS: Acta physicochim. URSS **6** (1937), 513.
[4] B. NEUMANN, C. KRÖGER, R. IWANOWSKI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 121.
[5] E. C. PITZER, J. C. W. FRAZER: J. physic. Chem. **45** (1941), 761.

Oxyd zurückgebildet wird. In dem besonderen Fall der Mischungen MnO_2-CuO sind nach SCHWAB und DRIKOS[1] die Temperaturen, bei denen die Reduktion durch CO bzw. die Reoxydation einsetzt, die folgenden:

	Reduktion	Oxydation
CuO	140°	Zimmertemperatur
MnO_2	30°	100°
Hopcalit	70°	Zimmertemperatur

Man muß daraus schließen, daß von den beiden Reaktionen beim CuO und beim Hopcalit die erste und beim MnO_2 die zweite für die Kinetik und damit für die katalytische Wirksamkeit bestimmend ist. Im Hopcalit ist jedoch die Reduzierbarkeit des CuO durch die Gegenwart des Mangandioxyds erhöht.

Hingegen scheint es nicht, als ob eine Beziehung zwischen der katalytischen Wirksamkeit und der Adsorptionskapazität des Hopcalits gegen CO, CO_2 und O_2 bestünde[2].

Wenn auch die Untersuchung der verschiedenen Mischungen von verschiedenen Experimentatoren ausgeführt worden ist, so geht doch aus ihrem Vergleich hervor, daß in Übereinstimmung mit unserer obigen Reihe die Mischung Ag_2O-MnO_2 die wirksamste ist. Nach NEUMANN[3] ist sie sogar noch wirksamer als die klassische CuO-MnO_2. Sie zeigt ein Wirkungsmaximum zwischen 40 und 90% Ag_2O. Die Mischung CuO-MnO_2 scheint hingegen ihr Maximum zwischen 40 und 70% MnO_2 zu haben, wie aus der graphischen Darstellung von ALMQUIST und BRAY[4] hervorgeht (Abb. 55). In ihr sind die Temperaturen angegeben, bei denen 50% Kohlenoxyd umgesetzt werden, und zwar als Funktion der Zusammensetzung des Hopcalits.

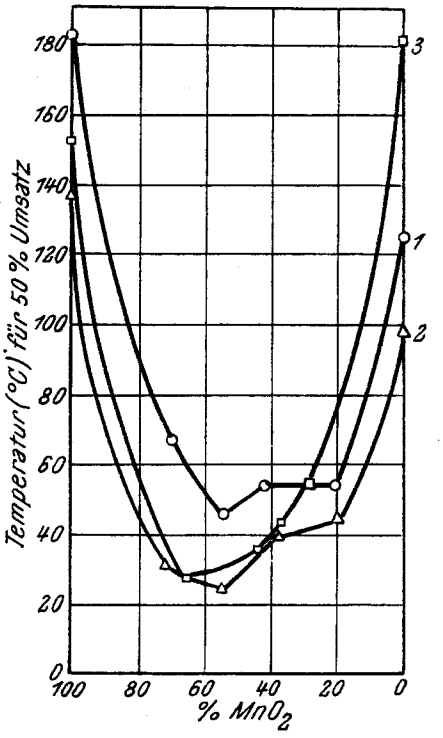


Abb. 55. Wirksamkeit von CuO-MnO_2-Mischungen bei der Tieftemperaturoxydation von Kohlenoxyd (drei Versuchsreihen). (Nach ALMQUIST und BRAY.)

In Tabelle 58 sollen kurz die Ergebnisse verschiedener Autoren mit verschiedenen Mischungen zusammengestellt werden. Wenn sie auch, wie schon gesagt, nicht ganz vergleichbar sind, so geben sie doch einen Eindruck von der Wirksamkeit der einzelnen Mischungen. Die ternären und quaternären Mischungen sind natürlich komplizierter zu untersuchen. Nach LAMB, BRAY und FRAZER[5] bekommt man die besten Ergebnisse mit der ternären Mischung 50% MnO_2, 30% CuO, 20% Co_2O_3 und noch bessere mit der quaternären Mischung 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3, 5% Ag_2O. DOLIQUE und GALINDO[6] haben das

[1] G.-M. SCHWAB, G. DRIKOS: Z. physik. Chem., Abt. A **185** (1940), 405.

[2] F. BENTON: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 887, 900. — W. M. HORKINS, W. C. BRAY: J. Amer. chem. Soc. **48** (1926), 1454. — W. C. BRAY, G. J. DOSS: J. Amer. chem. Soc. **48** (1926), 2060.

[3] B. NEUMANN, C. KRÖGER, R. IWANOWSKI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 121.

[4] J. A. ALMQUIST, W. C. BRAY: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2305.

[5] A. B. LAMB, W. C. BRAY, J. C. W. FRAZER: Ind. Engng. Chem. **12** (1920), 213.

[6] R. DOLIQUE, J. GALINDO: Bull. Soc. chim. France **10** (1943), 64.

genaue Studium des ternären Systems MnO_2-CuO-Co_xO_y auf der kobaltarmen Seite unternommen und geben in einer plastischen Darstellung mit dreieckiger Basis ihre Ergebnisse an. Sie finden dabei zahlreiche relative Maxima der Wirksamkeit, die von Minimumszonen umgeben sind. In einem dieser Maxima liegt

Tabelle 57. *Abstände Me-O in verschiedenen Oxyden.* (Nach Pitzer und Frazer.)

SiO_2	1,59 Å	TiO_2 (Brookit)	1,95 Å
BeO	1,64	TiO_2 (Rutil)	2,01
Nd_2O_3	1,66	Ga_2O_3	2,0
Pr_2O_3	1,67	Fe_2O_3	2,06
Ce_2O_3	1,68	SnO_2	2,07
La_2O_3	1,70	NiO	2,09
Co_3O_4	1,75	Cr_2O_3	2,1
GeO_2	1,80	V_2O_3	2,1
MnO_2	1,84	CoO	2,13
Ni_2O_3	1,84	FeO	2,14
Co_2O_3	1,85	PbO_2	2,16
CuO	1,87	ZrO_2	2,20
TiO_2 (Anatas)	1,91	CeO_2	2,34
Al_2O_3	1,93	ThO_2	2,41
ZnO	1,94		

die oben genannte von Lamb, Bray und Frazer studierte Zusammensetzung. Man findet aber bei anderen Maxima auch noch höhere Wirksamkeiten. Der höchste Wert soll bei MnO_2-reichen Mischungen liegen, während die CuO-reicheren wenig wirksam sind.

Wenn auch darüber keine besonderen Arbeiten vorliegen, so darf man doch annehmen, daß die *Herstellungsweise* einen gewissen Einfluß auf die Wirksamkeit von Hopcalit hat. Besonders wichtig ist das Verfahren der Darstellung der reinen Oxyde, wie aus den schon zitierten Arbeiten von Pitzer und Frazer[1] hervorgeht, sowie aus einer Untersuchung von Mathieu und Mitarbeitern[2] mit Röntgenstrahlen über die Darstellung von Mangandioxyd aus dem Carbonat. Ein Nachteil des Hopcalits ist seine leichte *Vergiftung* durch Wasserdampf.

Eine Reihe von *Titandioxyd* enthaltenden Mischkatalysatoren ist von Engelder und Miller[3] an der Oxydation von Kohlenoxyd geprüft worden. Es handelt sich aber überall um Katalysatoren, die weniger wirksam sind als Hopcalit: binäre Mischungen von Titanoxyd mit Ag_2O oder den dreiwertigen Oxyden Fe_2O_3, Cr_2O_3, Co_2O_3, Bi_2O_3, Al_2O_3 oder den vierwertigen SnO_2, UO_2, CeO_2, MnO_2, ThO_2. Der wirksamste ist CuO-TiO_2, der die Oxydation bei 150°, ja sogar bei 60° katalysiert. Wahrscheinlich hat hier TiO_2 die Funktion eines Verstärkers, indem man die katalytische Aktivität vor allem bei tiefen Temperaturen dem CuO zuschreiben muß, das ja auch eine Komponente des Hopcalits selbst ist.

Engelder und Blumer[4] haben ferner eine Reihe anderer Oxyde rein und

[1] E. C. Pitzer, J. C. W. Frazer: J. physic. Chem. **45** (1941), 761.
[2] T. Petitpas, E. Cheylan, M. Mathieu: Mém. Serv. chim. Etat **31** (1944), 323.
[3] C. J. Engelder, L. E. Miller: J. physic. Chem. **36** (1932), 1345.
[4] C. J. Engelder, M. Blumer: J. physic. Chem. **36** (1932), 1353.

in Mischung untersucht und haben, abgesehen von der Mischung Fe_2O_3-Co_2O_3, die wir schon unter den isomorphen dreiwertigen Oxyden (S. 531) behandelt haben, folgende als sehr aktiv erkannt: MnO_2-Fe_2O_3, MnO_2-NiO, MnO_2-Co_2O_3.

Tabelle 58. *Verschiedene Arten von Hopcalit und ihre Wirksamkeit.*

	Temperatur °C	Volumgeschwindigkeit	Prozent Oxydation von CO	Literatur
Binäre Systeme:				
MnO_2-CuO:				
Optimale Zusammensetzung 55 % MnO_2, 45 % CuO ...	58	1000	100	1
Zusammensetzung 60 % MnO_2, 40 % CuO ...	90	30000	99,5	2
„ desgl.	54	30000	61	2
„ „	—10	6000	100	3
„ „	90	6000	100	3
„ „	45	6000	6	3
„ 75 % MnO_2, 25 % CuO ...	40	4800	100	4
MnO_2-Ag_2O:				
Optimale Zusammensetzung 30 % MnO_2, 70 % Ag_2O ..	26	600	100	5
Zusammensetzung 55 % MnO_2, 45 % Ag_2O ..	?	3000	100	6
MnO_2-NiO_x:				
Optimale Zusammensetzung 100 % MnO_2	70	600	97	5
MnO_2-Co_2O_3:				
Optimale Zusammensetzung 75 % MnO_2, 25 % Co_2O_3 ..	65	600	100	5
„ „ 89 % MnO_2, 11 % Co_2O_3 ..	20	?	70	7
Ternäre Systeme:				
MnO_2-CuO-Ag_2O:				
Zusammensetzung 50 % MnO_2, 40 % CuO, 10 % Ag_2O	?	3000	100	6
MnO_2-CuO-Co_2O_3:				
Optimale Zusammensetzung 90 % MnO_2, 6 % CuO, 4 % Co_2O_3	—	Statische Messungen	—	8
MnO_2-Ag_2O-Co_2O_3:				
Zusammensetzung 20 % MnO_2, 40 % Ag_2O, 40 % Co_2O_3	?	3000	100	6
MnO_2-Ag_2O-NiO_x:				
Optimale Zusammensetzung 75 % $AgMnO_3$, 25 % NiO_x	82	600	100	5
Systeme mit mehr als drei Komponenten:				
50 % MnO_2, 30 % CuO, 15 % Co_2O_3, 5 % Ag_2O	50	6000	100	3
39 % MnO, 30 % CuO, 17 % Co_2O_3, 8 % Fe_2O_3, 6 % Ag_2O	100	?	95	9

[1] J. A. Almquist, W. C. Bray: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 11.
[2] A. B. Lamb, Ch. C. Scalione, G. Edgar: J. Amer. chem. Soc. **44** (1922), 738.
[3] D. R. Merril, Ch. C. Scalione: J. Amer. chem. Soc. **43** (1921), 1982.
[4] A. B. Lamb, W. E. Vail: J. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 123.
[5] B. Neumann, C. Kröger, R. Iwanowski: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 121.
[6] T. H. Rogers, C. S. Piggot, W. H. Bahlke, J. M. Jennings: J. Amer. chem. Soc. **43** (1921), 1973.
[7] F. Merk, E. Wedekind: Z. anorg. allg. Chem. **186** (1930), 49; **192** (1030), 113.
[8] R. Dolique, J. Galindo: Bull. Soc. chim. France **10** (1943), 64.
[9] S. Kasarnowski, W. Borschtschewski, D. Kosstin: J. chem. Ind. URSS **15** (1938), 41.

e) Katalysatoren aus dreiwertigen und vierwertigen Oxyden.

Außer den soeben genannten Katalysatoren von ENGELDER und MILLER sind die Mischungen Cr_2O_3-SiO_2 und Cr_2O_3-SnO_2 besonders bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd untersucht worden, vor allem in Arbeiten von ADADUROW und seinen Mitarbeitern. Die erste Mischung wurde durch Fällung einer Natriumsilikatlösung mit Chromnitrat dargestellt, scheint aber keine guten Resultate ergeben zu haben[1]. Die Mischung Cr_2O_3-SnO_2[2] ist dagegen sehr wirksam und gibt bei 450÷460° einen Umsatz von 96÷97%. Es ist aber ein Katalysator, der ziemlich leicht sintert, und so seine Wirksamkeit verliert.

Um ihn zu verbessern, setzten GERNET und CHITUN[3] kleine Mengen anderer Oxyde zu, wie CaO, MgO, SrO, ZnO, Al_2O_3, Bi_2O_3, MnO_2, NiO, CoO, CuO, jedoch mit negativem Resultat. Gute Ergebnisse dagegen gibt ein Zusatz von BaO oder Fe_2O_3. Besonders der Zusatz von BaO, auch in kleinen Mengen, verstärkt den Katalysator sehr und macht ihn viel beständiger. Nach ADADUROW und GERNET[4] soll mit 0,1÷0,14% BaO auf die Gewichtseinheit Cr_2O_3-SnO_2 das Maximum erhalten werden, nämlich 99,25% Umsatz bei 420° und einer Volumgeschwindigkeit von 60. Ein Kennzeichen dieses Katalysators ist, daß er auch in verhältnismäßig *feuchter* Atmosphäre arbeiten kann. Daraus folgt aber nicht, daß dieser Katalysator trotz seiner guten Wirksamkeit nun auch in der technischen Praxis viel angewandt wird, ähnlich wie andere Katalysatoren derselben Verfasser, von denen wir gleich sprechen werden.

Eine andere Mischung drei- und vierwertiger Oxyde, die untersucht wurde, ist der von PICHLER und ZIESECKE[5] studierte Katalysator Al_2O_3-ThO_2 für die „*Isosynthese*", d. h. Synthese verzweigter Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck (300÷400 atm) und bei 400÷500°. Für dieselbe Reaktion haben wir bereits die Katalysatoren ZnO-ThO_2 betrachtet (S. 601). Die Mischungen Al_2O_3-ThO_2 sind besser, weil man höhere Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen erhält, während zinkoxydhaltige Kontakte auch gewisse Mengen von Alkohol und Dimethyläther liefern.

Die Verfasser haben ihre Versuche während des Krieges nicht veröffentlicht, jedoch liegt ein eingehendes Referat von DEWEY[6] vor. Sie haben mit reinen Oxyden gearbeitet, vor allem mit ThO_2, CeO_2 und ZrO_2 sowie mit binären Mischungen des ThO_2 mit ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe, Cu und Alkali, sowie auch mit ternären Mischungen. Ein gewisses Interesse beansprucht die Mischung ZnO-Al_2O_3, weil sie wenig kostet, allerdings gibt sie zu viel Alkohole. Die besten Ergebnisse gibt Al_2O_3-ThO_2 mit variablem Gehalt an Al_2O_3 zwischen 20 und 40%. Der Zusatz von 0,5÷1,0% K_2CO_3 verbessert das Ergebnis noch etwas, während eine Steigerung der Tonerdemenge zu stark nach der Methanbildung hinlenkt.

Diese Katalysatoren können durch Mitfällung aus Nitratmischungen dar-

---

[1] I. J. ADADUROW: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 11, 53.

[2] I. J. ADADUROW: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 11, 53. — B. NEUMANN, E. GOEBEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 734. — I. J. ADADUROW, D. W. GERNET, A. M. CHITUN: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 875. — I. J. ADADUROW, D. W. GERNET: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **8** (1935), 612. — I. J. ADADUROW, T. L. FOMITSCHEWA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **9** (1936), 1580. — R. KIYOURA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **42** (1939), 24 B. — M. MATUI, R. KIYOURA, H. MORITA, T. SAVAII: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **42** (1939), 329 B.

[3] D. W. GERNET, A. M. CHITUN: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **8** (1935), 598.

[4] I. J. ADADUROW, D. W. GERNET: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. URSS **8** (1935), 606; J. physic. Chem. URSS **6** (1935), 1086.

[5] H. PICHLER, K. H. ZIESECKE: Brennstoff-Chem. **30** (1949), 13, 60, 81.

[6] D. R. DEWEY: Chim. et Ind. **55** (1946), 327.

gestellt werden. Wie Tabelle 59 zeigt, erhält man jedoch die besten Resultate, wenn man die beiden Hydroxyde getrennt fällt, wäscht und im feuchten Zustand innig mischt, oder auch, wenn man Thoriumoxyd auf Tonerde niederschlägt.

Tabelle 59. *Isosynthese an ThO_2 und ThO_2-Al_2O_3.* (Nach PICHLER und ZIESECKE.)

Kontakt	Temperatur °C	Ausbeute in g pro m³ $CO+H_2$			
		Flüssige Kohlenwasserstoffe und Gasöl	Isobutan	Flüssige Kohlenwasserstoffe	Alkohole
ThO_2	450	79,0	22,7	42,2	19,3
	475	92,2	27,3	39,6	9,6
ThO_2-20 % Al_2O_3	450	79,1	47,7	21,0	13,0
zusammen gefällt	475	93,7	54,8	17,6	4,0
ThO_2-20 % Al_2O_3	450	112,2	60,5	34,1	3,3
getrennt gefällt	475	112,7	69,0	25,9	0,5
ThO_2-20 % Al_2O_3 (ThO_2 auf Al_2O_3 niedergeschlagen)	450	100,7	27,0	48,0	4,9

Heutzutage ist jedoch der wichtigste Katalysator dieser Gruppe der aus SiO_2-Al_2O_3, der zur Dehydration, zur Kondensation und zum Kracken dient. Wir haben schon in dem Kapitel „Chemische Verbindungen" von der Benutzung natürlicher Verbindungen zwischen Al_2O_3 und SiO_2 vom Typ der Kaoline oder Bentonite für diese Reaktionen gesprochen (S. 536). Hier sollen die synthetischen Mischungen angeführt werden, die nach verschiedenen Methoden und in verschiedenen Mengenverhältnissen hergestellt werden.

Auf dem Gebiet der Kondensation ermöglichen diese Katalysatoren FRIEDEL-CRAFTS-Synthesen in der Dampfphase, wie die Kondensation von Benzol mit Äthylen[1] oder anderen Olefinen[2] und die Synthesen des Antrachinons und Benzophenons[3].

Als Dehydratisierungskatalysatoren scheinen die synthetischen Produkte im Gegensatz zum Kaolin immer auch *kondensierende* Wirkungen mitzubringen. Sie werden nämlich benutzt für die Darstellung von Äthylbenzol aus Benzol und Äthanol, von Methylpyridin aus Pyridin und Methanol[4], von Methylnaphthalin aus Naphthalin und Methanol[5], von Toluol aus Benzol und Dimethyläther[6] usw. Nach den Bearbeitern dieser Synthese scheinen die wirksamsten Katalysatoren den Zusammensetzungen Al_2O_3-2 SiO_2 und Al_2O_3-4 SiO_2 zu entsprechen.

Die wichtigste Anwendung dieser Katalysatoren liegt jedoch in der *Krackung* von Erdölen und dem *„Reforming"* von Benzin, die in den Verfahren HOUDRY, *„Thermophor Catalytic Process"* und *„Wirbelschicht-Katalyse"* entwickelt worden sind.

---

[1] A. A. O'KELLY, J. KELLETT, J. PLUCKER: Ind. Engng. Chem. **39** (1947), 154.
[2] H. PINES, J. D. LA ZERTE, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 2850.
[3] A. N. SACHANEN, P. D. CAESAR: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 43.
[4] N. M. CULLINANE, S. J. CHARD, R. MEATYARD: J. Soc. chem. Ind. **67** (1948), 142, 232.
[5] N. M. CULLINANE, S. J. CHARD: J. chem. Soc. (London) **1948**, 804.
[6] P. H. GIVEN, D. L. HAMMICK: J. chem. Soc. (London) **1947**, 928; **1948**, 2154; **1949**, 1779.

In den letzten Jahren sind in dieser Richtung zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden, jedoch sind natürlich aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht alle veröffentlicht worden. Es fällt aber ein guter Teil davon aus dem Rahmen unseres Werkes heraus, weil er sich auf quantitative und qualitative Krackausbeuten aus einer gegebenen Art von Erdölfraktion oder Benzin unter besonderen Reaktionsbedingungen bezieht. Es können nämlich zahllose Variablen die Krackreaktion beeinflussen: Zeit, Temperatur und Druck der Reaktion, Ausgangsprodukt, dessen Beimengungen und Verunreinigungen sowie Zusammensetzung, Herstellung und Vorbehandlung des Katalysators. Wenn wir uns hier auf diese letzten Faktoren beschränken, so können wir sofort feststellen, daß die besten Ergebnisse die Katalysatoren geben, die durch mechanische Mischung der beiden Oxyde oder noch besser durch Niederschlagen von Al_2O_3 auf SiO_2 dargestellt werden. Nach OBORIN[1] sollen nämlich verschieden hergestellte Katalysatoren die folgenden relativen Wirksamkeiten haben:

$Al(OH)_3$ aus $Al_2(SO_4)_3 + NaOH$ mit SiO_2-Zusatz	1
Desgleichen, aber aus Alaun + NH_3	0,91
$Al(OH)_3$ aus $Al_2(SO_4)_3 + NH_3$, mit Kieselgel gemischt	0,80
Aus $Al_2(SO_4)_3$ und Na_2SiO_3 zusammengefällte Gele	0,61
Desgleichen aus Alaun und Na_2SiO_3	0,34
Desgleichen, aber zerreibbar	0,17
Der vorhergehende mit $Al(NO_3)_3$ getränkt und erhitzt	0,77

Was die optimale Zusammensetzung angeht, so sind die Ansichten geteilt, vielleicht wegen der Verschiedenheiten der Darstellung. TOPCHIEWA und PANCHENKOW[2] und andere erklären, die maximale Wirksamkeit liege bei einer Mischung von 70% SiO_2 und 30% Al_2O_3, entsprechend der molaren Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$, also dem Montmorillonit. THOMAS[3] berichtet von einem Maximum bei einem Gehalt von 37% SiO_2. Viele andere dagegen behaupten, das Optimum liege bei niedrigen Prozentsätzen (10÷15%) an Al_2O_3; die technisch verwendeten Katalysatoren enthalten in der Tat etwa 10÷12% Tonerde.

Über den Wirkungsmechanismus dieses Katalysators sind viele Arbeiten ausgeführt und viele Hypothesen aufgestellt worden. TOPCHIEWA und PANCHENKOW[2] nehmen in Übereinstimmung mit dem Zusammenfallen der optimalen Zusammensetzung mit der Formel des Montmorillonits und auf Grund der BALANDINschen Dubletthypothese an, daß die aktiven Zentren aus zwei Molekeln Montmorillonit $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ bestehen, die einander zugekehrt sind. Man sieht jedoch nicht ein, warum das eigentlich Montmorillonit-Molekeln sein müssen, nachdem doch die Autoren selbst nicht behaupten, daß die ganze Katalysatormasse aus solchen Molekeln bestehe, sondern daß diese nur an einigen Punkten liegen, obwohl die mittlere Zusammensetzung des Katalysators $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ist.

Dagegen nimmt OBORIN[1] an, daß die Dubletts aus Aluminiumatomen im Gitter des γ-Al_2O_3 im Abstand von 2,56 Å bestehen. Dieser Abstand ist etwa gleich dem zweier auf derselben Seite liegender Kohlenstoffatome in einer Kohlenwasserstoffkette (2,51 Å, Abb. 56). Es soll nämlich nur das γ-Aluminiumoxyd und nicht die α-Modifikation katalytische Aktivität haben. Es ist jedoch zu bemerken, daß α-Al_2O_3 nur bei erhöhter Temperatur erhältlich ist, wo schon

---

[1] V. I. OBORIN: Petroleum-Ind. **25** Nr. 11 (1947), 50.

[2] R. M. PANCHENKOW, K. V. TOPCHIEWA: Nachr. Moskauer Univ. **1946** Nr. 2, 39.— K. V. TOPCHIEWA, R. M. PANCHENKOW: C. R. Acad. Sci. URSS **55** (1947), 505.

[3] C. L. THOMAS: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2564.

eine Sinterung stattfindet, und daß deshalb der Wirksamkeitsverlust bei Übergang des Aluminiumoxyds aus der γ- in die α-Form auch einfach eine thermische Desaktivierung sein kann.

Die heutzutage am meisten angenommene Erklärung ist aber die, daß die Wirksamkeit dieser Katalysatoren mit ihrer *sauren Natur* zusammenhängt. Wir haben hiervon schon in dem Kapitel „Chemische Verbindungen" (S. 536) bei den natürlichen Silikaten gesprochen. Es wird nicht allgemein angenommen, daß sich bei der Herstellung dieser Katalysatoren wohldefinierte Verbindungen zwischen Kieselsäure und Tonerde bilden, wenn man auch bei der gemeinsamen Fällung von $Al(OH)_3$ und Kieselsäure starke Anzeichen für eine Verbindung beider Stoffe hat (TAMELE[1], MILLIKEN und CORNELIUS[2]). Man nimmt aber heute an, daß hier und dort in der Masse des Kieselgels ein Ersatz der Ionen Si^{4-} durch Ionen Al^{3+} unter Bildung von Kieselaluminiumsäuren stattfindet. Das bringt eine Änderung der oktaedrischen Struktur des Aluminiumions in eine tetraedrische mit sich und damit das Auftreten eines Elektronenmangels, der die saure Natur des Kontakts bedingt (THOMAS[3], GREENSFELDER, VOGE und GOOD[4], MILLIKEN, MILLS und OBLAD[5]).

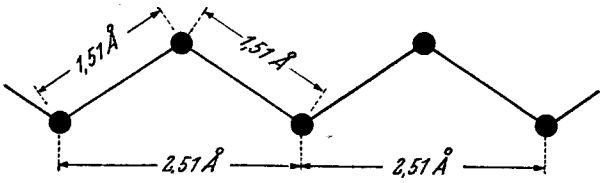


Abb. 56. Anordnung der Kohlenstoffatome in einer aliphatischen Kette.

Die saure Natur unserer Katalysatoren ist durch verschiedene Forscher ans Licht gebracht worden. BITEPAZH[6] hatte in ihnen die Anwesenheit kleiner Mengen zeolithisch austauschbarer Kationen beobachtet. Diese Kationen, vor allem Na^+, können durch Einwirkung von Salzsäure entfernt werden, wobei sie durch H^+ ersetzt werden und eine Aktivierung des Kontakts eintritt. Wenn man die H^+-Ionen wieder durch Na^+ ersetzt, so tritt eine Vergiftung ein, während die Einführung von NH_4^+ keine Vergiftung bewirkt, weil diese Ionen bei der Katalysentemperatur dissoziativ entfernt werden. Obendrein hat BITEPAZH beobachtet, daß die Einführung von Kationen höherer Wertigkeit und mit kleinerem Radius (z. B. Al^{3+}) eine kleinere Vergiftung hervorbringt als die von Ionen niederer Wertigkeit und mit großem Radius (Alkalimetalle). Das soll nach dem Verfasser von einer Abschirmung der Oberfläche kommen, die für die Aluminiumionen geringer sei als für die ihnen stöchiometrisch äquivalenten drei Natriumionen.

Die gleichen Vergiftungserscheinungen durch Alkali sind auch von MILLS, BOEDECKER und OBLAD[7] beobachtet worden. Der Säuregrad dieser Kontakte ist auch von GAYER[8], GRENALL[9], THOMAS[3] sowie OBLAD, MILLS und MILLIKEN[10] titriert worden, entweder durch Neutralisation mit Alkali in Gegenwart von

---

[1] M. W. TAMELE: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 270.
[2] T. H. MILLIKEN, E. B. CORNELIUS: Zitiert in A. G. OBLAD, G. A. MILLS, T. H. MILLIKEN: Advances in Catalysis, Bd. III, S. 204. New York, 1951.
[3] C. L. THOMAS: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 2564.
[4] B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGE, G. M. GOOD: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 2573.
[5] T. H. MILLIKEN, G. A. MILLS, A. G. OBLAD: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 279.
[6] YA. A. BITEPAZH: J. allg. Chem. URSS 17 (1947), 199.
[7] G. A. MILLS, E. R. BOEDECKER, A. G. OBLAD: J. Amer. chem. Soc. 72 (1950), 1554.
[8] F. H. GAYER: Ind. Engng. Chem. 25 (1937), 1122.
[9] A. GRENALL: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 1485.
[10] A. G. OBLAD, G. A. MILLS, T. H. MILLIKEN: Advances in Catalysis, Bd. III, S. 204. New York, 1951.

Indikatoren oder durch Ionenaustausch mit einer Kochsalzlösung oder durch Reaktion mit Natriumhydrogencarbonat und Messung des entwickelten Kohlendioxyds oder endlich durch die Katalyse der Zuckerinversion. Man fand dabei eine Beziehung zwischen dem Säuregrad und der katalytischen Wirksamkeit (s. a. Abb. 34, S. 540).

Bei der Katalysentemperatur werden nun die Hydroxylgruppen unter Abspaltung von Wasser zersetzt. Wenn man den so entwässerten Katalysator wieder in Wasser bringt, so bilden sie sich teilweise wieder durch Hydratation. Daher können diese Titrationen in wässerigem Medium kein sicheres Zeichen für den Säuregrad des Kontakts *bei der Kracktemperatur* sein. Jedoch ist der Säuregrad des bei 500° entwässerten Katalysators in zweifelsfreier Weise von Tamele[1] durch Titration mit n-Butylamin in nichtwässerigem Medium festgelegt worden und von Oblad, Mills, Milliken und Boedecker[2] durch Messung der physikalischen und chemischen Adsorption von Aminen. Auch haben die letztgenannten Autoren eine logarithmische Beziehung gefunden zwischen dem Adsorptionsvermögen für Amine bei erhöhter Temperatur und der katalytischen Wirksamkeit (Abb. 57). Die bei hoher Temperatur von den Katalysatoren adsorbierten Basenmengen weichen, und zwar oft nach unten, von der in der Kälte in wässerigem Medium titrierbaren Säurestärke ab.

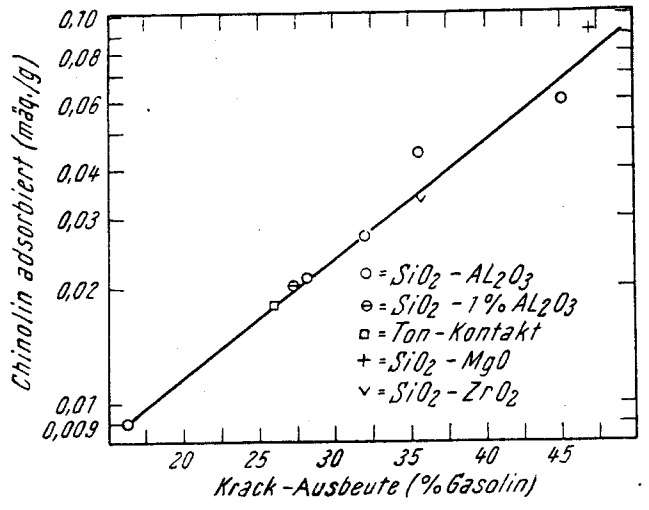


Abb. 57. Katalytische Wirksamkeit und Chinolinadsorption verschiedener Krackkatalysatoren. (Nach Mills, Boedecker und Oblad.)

Es ist zu betonen, daß diese Katalysatoren *starke* Säuren sind. Das beweisen sowohl die Titration und die Adsorption organischer Basen als auch die Tatsache, daß die Ammoniumsalze dieser Säuren bei höheren Temperaturen zerfallen als gewöhnliche Ammoniumsalze.

Über das innere Wesen dieser Säurenatur scheinen die Verfasser sich hingegen noch nicht einig zu sein. Thomas[3] z. B. nimmt an, daß die Säure aus an Aluminiumatome gebundenen Hydroxylgruppen bestehe. Diese Gruppen sollen bei der Dissoziation Protonen H^+ geben und so das Elektronengleichgewicht in der tetraedrischen Konfiguration um das Aluminiumatom herum wiederherstellen. Das Proton seinerseits kann dann abgegeben werden, z. B. an ein Olefin, wobei ein Carboniumion[4] gebildet wird und Kettenreaktionen der Krackung oder Isomerisierung ausgelöst werden. Diese Autoren und viele andere[5] nehmen also

---

[1] M. W. Tamele: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 270.

[2] G. A. Mills, E. R. Boedecker, A. G. Oblad: J. Amer. chem. Soc. 72 (1950), 1554. — T. H. Milliken, G. A. Mills, A. G. Oblad: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 279.

[3] C. L. Thomas: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 2564.

[4] F. C. Whitmore: Chem. Engng. News 26 (1948), 668. — C. L. Thomas: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 2564. — B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 2573.

[5] R. N. Hansford: Ind. Engng. Chem. 39 (1947), 849. — B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good: Ind. Engng. Chem. 41 (1949), 2573. — M. W. Tamele: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 270.

an, daß diese Katalysatoren Säuren im Sinne von BRÖNSTED seien, also Protonendonatoren.

OBLAD, MILLS und MILLIKEN[1] hingegen berücksichtigen, daß bei der Katalysetemperatur der größte Teil des im Katalysator enthaltenen Wasserstoffs in Form von Wasser abgegeben wird, und glauben daher, daß die Kontakte Säuren im Sinne von LEWIS sind, also einfach Systeme mit Elektronenmangel. Die Kohlenwasserstoffmolekeln, die mit ihnen in Kontakt kommen, sollen dann im wesentlichen als Elektronendonatoren wirken und so zur Bildung von Carboniumionen C^+ und damit zur Krackung und Isomerisierung führen. Ferner muß man auf Grund der von MILLS und HINDIN[2] durchgeführten Austauschversuche von Sauerstoff mit Wasser H_2O^{18} annehmen, daß die Oberfläche des Kontakts labil ist und daß die Säurezentren ständig entstehen und vergehen. Auch ist die von einigen Autoren (PARRAVANO, HAMMEL und TAYLOR[3], HOLM und BLUE[4]) angeführte Tatsache des leichten Austausches H—D kein günstiges Argument für die Theorie der Protonenabgabe, weil dieser Austausch an den auf 525° erhitzten Katalysatoren gar nicht stattfindet, sondern nur auf den bei tieferer Temperatur vorbehandelten und wieder bewässerten[5].

Eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der Kieselsäure-Tonerdekatalysatoren tritt bei Einführung eines dritten Oxyds ein, wie ZrO_2[6] oder ThO_2[7]. Ein ternärer Katalysator der Zusammensetzung 86,2% SiO_2, 9,4% ZrO_2, 4,3% Al_2O_3 hat sogar eine Zeitlang technische Anwendung gefunden, weil anscheinend der Zusatz von Zirkonoxyd die Stabilität des Kontakts verbessert. Heutzutage gibt es jedoch gleichwertige binäre Katalysatoren SiO_2-Al_2O_3. Wie das Zirkonoxyd in diesem Kontakt katalytisch wirkt, ist noch nicht recht klar. Nach OBORIN[8] sollen in seiner Anwesenheit die Dubletts (aktiven Zentren) von BALANDIN aus einem Atom Al und einem Zr bestehen. Mit größerer Wahrscheinlichkeit handelt es sich auch bei diesem Metall um die oben besprochene Bildung saurer Stellen auf der Oberfläche des Katalysators im Sinne von BRÖNSTED oder von LEWIS.

f) Katalysatoren mit fünfwertigen Oxyden.

Im allgemeinen werden die Oxyde von Metallen mit hoher Valenz als Verstärker für Katalysatoren verwandt, deren Hauptkontaktstoff ein Metall geringerer Valenz oder dessen Oxyd ist. Je höher jedoch die Wertigkeit wird, um so mehr steigen im allgemeinen die katalytischen Fähigkeiten der Oxyde, und in den meist verwen-

---

[1] T. H. MILLIKEN, G. A. MILLS, A. G. OBLAD: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 279.

[2] G. A. MILLS, S. G. HINDIN: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5549.

[3] G. PARRAVANO, E. F. HAMMEL, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 2269.

[4] V. C. F. HOLM, R. W. BLUE: Ind. Engng. Chem. **43** (1951), 501.

[5] S. G. HINDIN, G. A. MILLS, A. G. OBLAD: J. Amer. chem. Soc. **73** (1951), 278.

[6] B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGE: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 514, 983, 1038. — B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGE, G. M. GOOD: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 1168. — G. M. GOOD, H. H. VOGE, B. S. GREENSFELDER: Ind. Engng. Chem. **39** (1947), 1032. — C. L. THOMAS: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 1586. — H. S. BLOCH, C. L. THOMAS: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 1589. — C. L. THOMAS, J. HOEKSTRA, F. T. PIUKSTON: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 1694. — C. L. THOMAS: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 543.

[7] C. L. THOMAS: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 1586. — H. S. BLOCH, C. L. THOMAS: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 1589. — C. L. THOMAS, J. HOEKSTRA, F. T. PIUKSTON: J. Amer. chem. Soc. **66** (1944), 1694. — C. L. THOMAS: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 543.

[8] V. I. OBORIN: J. allg. Chem. URSS **18** (1948), 612.

deten Katalysatoren werden sie dann aus Verstärkern allmählich Hauptkontaktstoffe. Schon bei Katalysatoren mit vierwertigen Oxyden hat man es dann, wie wir sahen (S. 601), mit Wechselverstärkung zu tun (CuO-MnO_2) oder doch mit Kontakten, bei denen schwer zu entscheiden ist, welches der Oxyde als Hauptkontaktstoff und welches als Verstärker wirkt (z. B. Al_2O_3-SiO_2). In Mischungen mit fünfwertigen Oxyden (typisch ist V_2O_5 als Oxydationskatalysator) hat das niederwertige Oxyd ganz klar die Rolle des Verstärkers.

Wir werden im Kapitel III A 2b, S. 663, die weitgehend in Verwendung stehenden V_2O_5-Katalysatoren auf Trägern kennenlernen. Hier wollen wir nur solche Katalysatoren betrachten, bei denen der Zusatz kleiner Mengen fremder Oxyde die katalytische Wirksamkeit der V_2O_5 stark steigert. Die Literatur darüber ist wenig klar und zuweilen widerspruchsvoll. Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß zahlreiche Oxyde sehr gute Verstärker des Vanadiumpentoxyds bei der Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd sind.

Calcium als Verstärker ist schon von HOLMES und ELDER[1] beschrieben worden, die ihren Katalysator durch Mitfällung von Calciumvanadat und -silikat dargestellt haben. Danach haben SCOTT und LAYFIELD[2] das Calcium durch Barium ersetzt und bessere Ergebnisse gefunden, während ein partieller Ersatz des Calciums durch Eisen oder ein gänzlicher durch Zink oder Magnesium das Resultat verschlechtert. Auch ohne Zusatz von Kieselsäure oder Silikaten[3] (Abb. 58) ist der Katalysator mit BaO wirksamer als der mit CaO. Er hat auch, wie BORESSKOW und PLIGUNOW[4] bei 450° finden, eine kleinere Aktivierungsenergie: 19000 cal/Mol gegen 22000 cal/Mol mit CaO.

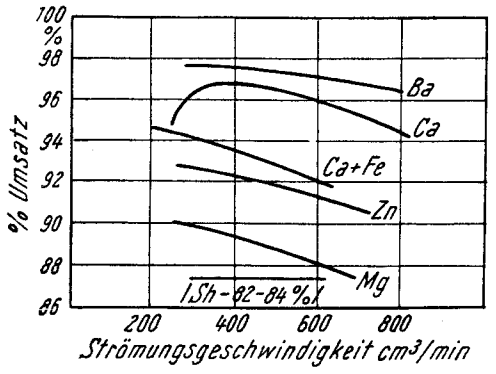


Abb. 58. Wirksamkeit von mit zweiwertigen Metallen verstärkten Vanadiumkatalysatoren. (Nach SCOTT und LAYFIELD.)

Außerdem zersetzt sich nach Beobachtungen von NEUMANN[5] Calciumvanadat im Gebrauch zu V_2O_5 und $CaSO_4$, wodurch der Kontakt an Konsistenz verliert, was vom technischen Standpunkt aus ein Nachteil ist. Demgegenüber hat Bariumvanadat außer einer ausgezeichneten Wirksamkeit auch eine beachtliche Haltbarkeit und scheint sich im Gebrauch nicht zu verändern.

Eine ausgezeichnete Verstärkerwirkung haben auch kleine Mengen von Alkali, besonders Kalium. Das ist von NEUMANN[5], von CANNERI und VAJNA DE PAVA[6] und von anderen gezeigt worden. Aus Abb. 59 geht hervor, daß, abgesehen vom Silbervanadat, das reine Natriummetavanadat die größte Wirksamkeit hat, während die von Calciumvanadat viel kleiner ist. Die Vanadiumzeolithe, von denen wir weiter unten sprechen werden (S. 614), die sehr gute Katalysatoren sind, enthalten auch immer gewisse Alkalimengen, die die Wirksamkeit vermehren. Nach BORESSKOW und PLIGUNOW[7] begünstigt die Gegenwart von Alkali die Bildung von Vanadylsulfat, das dann der eigentliche Katalysator

[1] H. N. HOLMES, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 471.
[2] W. W. SCOTT, E. B. LAYFIELD: Ind. Engng. Chem. **23** (1931), 617.
[3] M. MAKLAKOW, M. ARCHIPOWA: Chimstroy **6** (1934), 318. — W. W. SCOTT, E. B. LAYFIELD: Ind. Engng. Chem. **23** (1931), 617.
[4] G. K. BORESSKOW, W. P. PLIGUNOW: J. chem. Ind. URSS **13** (1936), 422.
[5] B. NEUMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 589.
[6] G. CANNERI, A. VAJNA DE PAVA: Ann. Chim. appl. **26** (1936), 560.
[7] G. K. BORESSKOW, W. P. PLIGUNOW: J. Chim. appl. URSS **13** (1940), 329, 653.

sein soll; schon ein Mol K_2SO_4 auf 10 Mol V_2O_5 verdoppelt die Wirksamkeit des Kontakts. Sie kann dann durch Auftragen auf Kieselgel noch einmal verdoppelt werden.

Diese Zunahme der Wirksamkeit soll mit einer Verminderung der Aktivierungsenergie verknüpft sein, wie man aus folgenden Daten sieht:

Katalysator:	Aktivierungsenergie:
V_2O_5 rein	38000
$1\ V_2O_5 - 8\ SiO_2$	38000
$1\ V_2O_5 - 0{,}1\ K_2O - 8\ SiO_2$	27000

Vergleicht man diese Werte mit den oben angegebenen der mit BaO und CaO verstärkten Katalysatoren, so möchte es scheinen, als ob letztere besser seien; da aber die letzteren vor allem bei hohen Temperaturen wirken, so sind doch, wie auch aus Abb. 59 hervorgeht, die alkaliverstärkten Katalysatoren in der Praxis überlegen. Die beste Wirksamkeit erreicht man mit Kalium bei einem molaren Verhältnis $K_2O : V_2O_5 = 1{,}66$ (Hirai)[1].

Wenig wahrscheinlich erscheint die Hypothese von Topsoe und Nielsen[2], wonach Kalium und auch Rubidium und Thallium deshalb die besten Verstärker sein sollen, weil sie SO_3-reiche Verbindungen eingehen, die eine geschmolzene Oberflächenschicht bilden, die V_2O_5 in Lösung hält. Ihrer Theorie entsprechend haben die Autoren die Oxydation von SO_2 zu SO_3 auch so durchgeführt, daß sie die Gase in Blasen durch eine geschmolzene Mischung von $K_2S_2O_7 + SO_3$ streichen ließen, die gelöstes V_2O_5 enthielt.

Noch andere Oxyde vermögen die Wirksamkeit von V_2O_5 zu erhöhen, unter ihnen CuO und Ag_2O. Für Kupferoxyd beobachten Neumann, Kröger und Iwanowski[3] eine gute Verstärkung auch bei hohen Zusätzen. Das Maximum tritt bei 40÷50 Molprozent CuO auf (Katalysator durch Mischung beider Oxyde dargestellt). Die gleichen Verfasser haben auch das ternäre System V_2O_5-CuO-SiO_2 untersucht, wobei sie wieder mechanische Mischungen der Komponenten anwandten. Sie haben festgestellt, daß innerhalb gewisser Grenzen die ternären Mischungen wirksamer sind als die binären. Die höchste Wirksamkeit soll etwa bei 45÷55% V_2O_5, 15÷18% CuO, 30÷35% SiO_2 liegen (Molverhältnisse). Die binären Mischungen V_2O_5-SiO_2 sollen am unwirksamsten sein.

Bei den Mischungen Ag_2O-V_2O_5 stimmen die Ergebnisse verschiedener Autoren nicht überein. Während japanische Autoren[4] sie für schlechter als die alkaliverstärkten Katalysatoren erklären, betrachtet sie Neumann als die besten Katalysatoren, deren Wirksamkeit ganz ähnlich der des Platins sei[5] (Abb. 59). Versuche von Agliardi[6] über die aktivierte Adsorption von Sauerstoff und SO_2 an V_2O_5 und an Silbervanadat haben gezeigt, daß, auf gleiche Vanadiumvolumina bezogen, SO_2 von beiden Katalysatoren gleich adsorbiert wird, während Sauerstoff vom reinen V_2O_5 stärker festgehalten wird. Während aber an reinem V_2O_5 die Aktivierungsenergie der Adsorption von SO_2 rasch mit der adsorbierten

---

[1] T. Hirai: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **47** (1944), 507B.

[2] H. F. A. Topsoe, A. Nielsen: Trans. Dan. Acad. techn. Sci. **1** (1948), 3, 18.

[3] B. Neumann, C. Kröger, R. Iwanowski: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 821.

[4] M. Matsui, K. Oda, T. Naka: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **38** (1935), 80B. — M. Matsui, K. Oda, T. Naka, T. Kojima: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1936), 471B.

[5] B. Neumann, H. Panzer, E. Goebel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 696.

[6] A. Agliardi: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. (8) **2** (1947), 617.

Menge abfällt, bleibt sie an Silbervanadat nahezu konstant. Auch hier hat wahrscheinlich, wie in so vielen anderen Fällen, die Herstellungsmethode des Kontakts einen beachtlichen Einfluß und kann verschiedene Experimentatoren zu widersprechenden Ergebnissen führen. Es scheint, daß Silbervanadatkata-

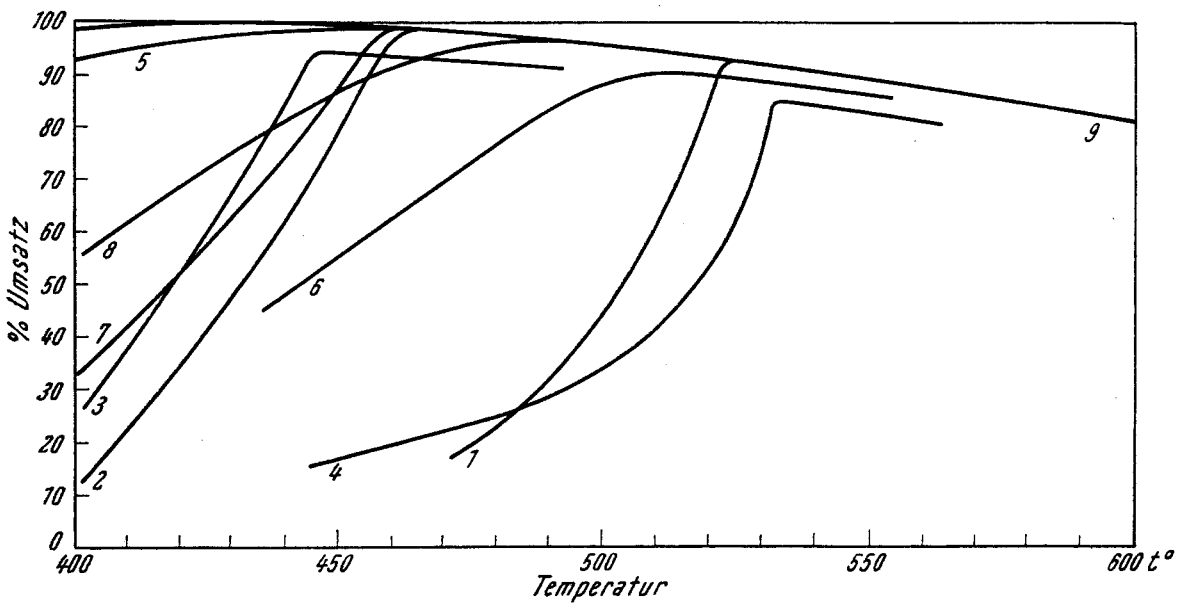


Abb. 59. Wirksamkeit verschiedener Vanadiumkatalysatoren bei der Oxydation von Schwefeldioxyd. (Nach NEUMANN.) *1* = Reines V_2O_5; *2* = 33% V_2O_5 auf Bimsstein; *3* = Natriumvanadat; *4* = Calciumvanadat; *5* = Silbervanadat auf Bimsstein; *6* = Kupfervanadat auf Bimsstein; *7* = V_2O_5-SnO_2; *8* = Cr_2O_3-SnO_2; *9* = Platinasbest (theoretische Maximalkurve).

lysatoren auch in der Technik benutzt werden; das würde ihre Brauchbarkeit bestätigen.

Bei den kieselsäurehaltigen Kontakten kann man drei Arten unterscheiden, denen auch ein verschiedenes Verhalten der Kieselsäure entspricht. Die erste Art sind die mechanischen Mischungen, in denen die Kieselsäure nur als Verdünnungsmittel wirkt und die Wirksamkeit des Kontakts herabsetzt; das ist der Fall der von NEUMANN und Mitarbeitern[1] untersuchten Katalysatoren V_2O_5-SiO_2. Eine zweite Art sind die gefällten oder auf Kieselsäure niedergeschlagenen Katalysatoren, in denen die Kieselsäure Träger ist und häufig die katalytische Wirkung erhöht. Hiervon werden wir in dem Kapitel über die Träger (S. 663) sprechen.

Die dritte Art der Vanadiumpentoxyd-Kieselsäure-Kontakte sind die sogenannten Vanadiumzeolithe, in denen V_2O_5 und SiO_2 zu dem gemeinsamen Skelett eines Zeoliths verbunden sind. Sie bilden so eine Art von gemischtem Anhydrid. Nach JAEGER[2] und ADADUROW[3] soll ein solcher Katalysator anderen dieser Art deutlich überlegen sein. Während auf Kieselgel niedergeschlagene V_2O_5-Katalysatoren Ausbeuten von 96,5÷97,8% bei 400÷425° gaben, erreichten die Vanadiumzeolithe unter denselben Bedingungen Ausbeuten von 99,4÷99,8%.

Auch andere Oxyde sind zur Verstärkung von Vanadiumpentoxyd mit mehr oder weniger gutem Erfolg benutzt worden, sind aber den schon besprochenen im allgemeinen unterlegen. In Tabelle 60 stellen wir alle verschiedenen Arten von untersuchten Katalysatoren zusammen. Einzelne von ihnen sind auch für die Oxydation von organischen Stoffen statt von SO_2 angewandt worden.

---

[1] B. NEUMANN, C. KRÖGER, R. IWANOWSKI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 821.

[2] A. O. JAEGER: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 627.

[3] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: Ukrain. chem. J. **4**, Techn. Teil (1929), 259.

Tabelle 60. *Vanadinpentoxyd-Katalysatoren für Oxydationen.*

Katalysator	Reaktion	Literatur
V_2O_5-K_2O	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	1
V_2O_5-Na_2O	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	2
V_2O_5-Rb_2O	$SO_2 \rightarrow SO_3$	3
V_2O_5-Cs_2O	Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	4
V_2O_5-Ag_2O	$SO_2 \rightarrow SO_3$	5
V_2O_5-MgO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	6
V_2O_5-CaO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	7
V_2O_5-BaO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	8
V_2O_5-CuO	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Alkohole $\rightarrow$ Aldehyde; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	9
V_2O_5-CoO	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	10
V_2O_5-PbO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	11
V_2O_5-TlO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	12
V_2O_5-Fe_2O_3	$SO_2 \rightarrow SO_3$	13
V_2O_5-Cr_2O_3	$SO_2 \rightarrow SO_3$	14
V_2O_5-B_2O_3	Benzol $\rightarrow$ Maleinsäure; Naphthalin $\rightarrow$ Phthalsäure	15
V_2O_5-Bi_2O_3	Furfurol $\rightarrow$ Maleinsäure; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	16
V_2O_5-SiO_2	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Alkohole $\rightarrow$ Aldehyde; Naphthalin $\rightarrow$ Phthalsäure; Aliphatische Kohlenwasserstoffe $\rightarrow$ HCHO $\rightarrow$ HCOOH	17
V_2O_5-SnO_2	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Naphthalin $\rightarrow$ Phthalsäure; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	18
V_2O_5-MnO_2 (MnO)	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Naphthalin $\rightarrow$ Phthalsäure; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	19
V_2O_5-MoO_3 (WO_3, U_3O_8)	Furfurol $\rightarrow$ Maleinsäure; Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe	20
V_2O_5-SiO_2-K_2O (Na_2O)	$SO_2 \rightarrow SO_3$	21
V_2O_5-SiO_2-Ag_2O	Alkohole $\rightarrow$ Aldehyde; $SO_2 \rightarrow SO_3$	22
V_2O_5-SiO_2-CaO (Na_2O, K_2O)	$SO_2 \rightarrow SO_3$	23
V_2O_3-SiO_2-BaO (Na_2O, K_2O)	$SO_2 \rightarrow SO_3$	24
V_2O_5-SiO_2-CuO (Na_2O, K_2O)	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Alkohole $\rightarrow$ Aldehyde	25
V_2O_5-SiO_2-ZnO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	26
V_2O_5-SiO_2-MgO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	
V_2O_5-SiO_2-NiO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	27
V_2O_5-SiO_2-CoO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	
V_2O_5-SiO_2-PbO	$SO_2 \rightarrow SO_3$	28
V_2O_5-SiO_2-Fe_2O_3 (K_2O, Na_2O)	$SO_2 \rightarrow SO_3$	29
V_2O_5-SiO_2-Cr_2O_3 (K_2O, Na_2O)	$SO_2 \rightarrow SO_3$	30
V_2O_5-SiO_2-Al_2O_3 (K_2O, Na_2O)	$SO_2 \rightarrow SO_3$	31
V_2O_5-SiO_2-SnO_2	$SO_2 \rightarrow SO_3$; Toluol $\rightarrow$ Benzaldehyd	32

Fortsetzung der Tabelle 60.

Katalysator	Reaktion	Literatur
V_2O_5-SiO_2-MnO_2	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	33
V_2O_5-SiO_2-U_3O_8 (K_2O)	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	29
V_2O_5-Fe_2O_3-Sb_2O_3	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	34
V_2O_5-Cr_2O_3-PbO (K_2O, Ce_2O_3, ThO_2)	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	11
V_2O_5-MnO_2-Ag_2O	$CO \longrightarrow CO_2$	35
V_2O_5-SnO_2-Na_2O	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	36
V_2O_5-SnO_2-K_2O	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	37
V_2O_2-SnO_2-BaO	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	38
V_2O_5-MnO_2-BaO	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	39
V_2O_5-MnO_2-CuO	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	
V_2O_5-MnO_2-Fe_2O_3	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	
V_2O_5-MnO_2-Al_2O_3	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	
V_2O_5-MoO_3-Na_2O	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	36
V_2O_5-MoO_3-Co_2O_3	Benzol $\longrightarrow$ Maleinsäure	40
V_2O_5-MoO_3-TiO_2	Benzol $\longrightarrow$ Maleinsäure	41
V_2O_5-WO_3-P_2O_5	Naphthalin $\longrightarrow$ Phthalsäure	42
V_2O_5-SiO_2-CaO-Fe_2O_3	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	26
V_2O_5-SiO_2-PbO-Al_2O_3	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	27
V_2O_5-SiO_2-PbO-CuO	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	
V_2O_5-SiO_2-PbO-K_2O	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	
V_2O_5-SiO_2-PbO-Sb_2O_3	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	43
V_2O_5-SiO_2-Cr_2O_3-Sb_2O_3	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	44
V_2O_5-Fe_2O_3-CaO-K_2O	$SO_2 \longrightarrow SO_3$ Alkohole $\longrightarrow$ Aldehyde	45
V_2O_5-MoO_3-P_2O_5-Fe_2O_3	Furfurol $\longrightarrow$ Maleinsäure	46
V_2O_5-SiO_2-SnO_2-BaO-K_2O	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	47
V_2O_5-SiO_2-CuO-CoO-NiO-Fe_2O_3 (K_2O, Na_2O)	$SO_2 \longrightarrow SO_3$	30

Literatur zu Tabelle 60

[1] G. CANNERI, A. VAJNA DE PAVA: Ann. Chim. appl. **26** (1936), 560. — J. K. CHOWDURY, M. A. SABOOR: J. Indian chem. Soc. **14** (1937), 633, 638. — C. OLSEN, H. MAISNER: Ind. Engng. Chem. **29** (1937), 254. — H. SIEGERT: Angew. Chem. **50** (1937), 319. — G. K. BORESSKOW, W. P. PLIGUNOW: J. Chim. appl. URSS **13** (1940), 329, 653. — G. K. BORESSKOW: J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1337. — H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, W. v. KRANNICHFELDT: Helv. chim. Acta **30** (1947), 237. — H. F. A. TOPSOE, A. NIELSEN: Trans. Dan. Acad. techn. Sci. Nr. 1 (1948), 3. — T. HIRAI: J. Soc. chem. Ind. Japan **47** (1944), 507. — N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 39.

[2] B. NEUMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 589. — G. CANNERI, A. VAJNA DE PAVA: Ann. Chim. appl. **26** (1936), 560. — J. K. CHOWDURY, M. A. SABOOR: J. Indian chem. Soc. **14** (1937), 633, 638. — H. SIEGERT: Angew. Chem. **50** (1937), 319. — G. K. BORESSKOW: J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1337. — H. F. A. TOPSOE, A. NIELSEN: Trans. Dan. Acad. techn. Sci. Nr. 1 (1948), 3. — N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 39.

[3] H. F. A. TOPSOE, A. NIELSEN: Trans. Dan. Acad. techn. Sci. Nr. 1 (1948), 3.

[4] N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 39.

[5] B. NEUMANN, H. PANZER, E. GOEBEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 696. — I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. chem. Ind. URSS **6** (1929), 805. — H. SIEGERT: Angew. Chem. **50** (1937), 319.

[6] W. JANDER, G. LORENZ: Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941), 105.

[7] N. MAKLAKOW, M. ARCHIPOWA: Chimstroy **6** (1934), 318. — B. NEUMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 589. — G. K. BORESSKOW, W. P. PLI-

GUNOW: J. chem. Ind. URSS **13** (1936), 422. — N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 39.

[8] N. MAKLAKOW, M. ARCHIPOWA: Chimstroy **6** (1934), 318. — G. K. BORESSKOW, W. P. PLIGUNOW: J. chem. Ind. URSS **13** (1936), 422. — H. F. A. TOPSOE, A. NIELSEN: Trans. Dan. Acad. techn. Sci. Nr. 1 (1948), 3.

[9] B. NEUMANN, C. KRÖGER, R. IWANOWSKI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 821. — G. K. BORESSKOW: J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1337. — H. F. A. TOPSOE, A. NIELSEN: Trans. Dan. Acad. techn. Sci. Nr. 1 (1948), 3. — N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 39.

[10] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. chem. Ind. URSS **6** (1929), 805. — N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 39.

[11] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. chem. Ind. URSS **6** (1929), 805.

[12] G. CANNERI, A. VAJNA DE PAVA: Ann. Chim. appl. **26** (1936), 560. — J. K. CHOWDURY, M. A. SABOOR: J. Indian chem. Soc. **14** (1937), 633, 638. — I. J. ADADUROW, T. L. FOMITSCHEWA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 988. — H. F. A. TOPSOE, A. NIELSEN: Trans. Dan. Acad. techn. Sci. Nr. 1 (1948), 3.

[13] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. chem. Ind. URSS **6** (1929), 805, 1365. — G. K. BORESSKOW: J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1337.

[14] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. chem. Ind. URSS **6** (1929), 805. — G. K. BORESSKOW: J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1337.

[15] H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, W. v. KRANNICHFELDT: Helv. chim. Acta **30** (1947), 237. — S. TAKIKAWA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **48** (1945), 37 B.

[16] E. B. MAXTED: J. Soc. chem. Ind. **47** (1928), 101 T.

[17] G. FESTER, G. BERRAZ: An. Asoc. quím. argent. **15** (1927), 210. — I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: Ukrain. chem. J. **4**, Techn. Teil (1929), 259. — I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW, S. M. LISSJANSKAJA: J. chem. Ind. URSS **8** (1931), 606. — B. NEUMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 589. — B. NEUMANN, C. KRÖGER, R. IWANOWSKI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 821. — G. K. BORESSKOW, W. P. PLIGUNOW: J. Chim. appl. URSS **13** (1940), 329, 653. — F. COLETTE, L. SCHEPERS: Chim. et Ind. **63** (1951), 246. — R. N. SHREVA, R. W. WELBORN: Ind. Engng. Chem. **35** (1943), 279. — C. C. DE WITT, L. W. HEIN: Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., Engng. Exp. Stat., Bull. **106** (1945—1947).

[18] E. B. MAXTED: J. Soc. chem. Ind. **47** (1928), 101 T. — E. B. MAXTED, A. N. DUNSBY: J. chem. Soc. (London) **1928**, 1439. — B. NEUMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35** (1929), 42. — M. POLJAKOW: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **2** (1931), 147. — E. B. MAXTED, N. J. HASSID: J. Soc. chem. Ind. **50** (1931), 399 T. — N. F. MAKLAKOW, T. G. SCHURAWLOWA, N. I. JUDINA: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 11, 45. — J. K. CHOWDURY, S. C. CHOUDHURY: J. Indian chem. Soc. **11** (1934), 185. — J. K. CHOWDURY, M. A. SABOOR: J. Indian chem. Soc. **14** (1937), 633, 638. — R. N. SHREVA, R. W. WELBORN: Ind. Engng. Chem. **35** (1943), 279. — H. SESAYAMA: J. Soc. chem. Ind. Japan **46** (1943), 1225.

[19] M. O. CHARMADARYAN, K. I. BRODOWITSCH: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 725. — B. NEUMANN, C. KRÖGER, R. IWANOWSKI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 821. — J. K. CHOWDURY, M. A. SABOOR: J. Indian chem. Soc. **14** (1937), 633, 638. — H. F. A. TOPSOE, A. NIELSEN: Trans. Dan. Acad. tech. Sci. Nr. 1 (1948), 3. — N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 30.

[20] T. KUSAMA: Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo), Abstracts **1** (1928), 105. — H. N. HOLMES, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 471. — R. SHIMOSE: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **15** (1931), 251. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1937), 471 B. — H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, W. v. KRANNICHFELDT: Helv. chim. Acta **30** (1947), 237. — N. N. WOROSHZOW, D. A. GUREWITSCH: J. appl. Chem. URSS **18** (1945), 39. — S. TAKIKAWA: J. Soc. chem. Ind. Japan **48** (1945), 37.

[21] M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1937), 471 B. — C. OLSEN, H. MAISNER: Ind. Engng. Chem. **29** (1937), 254. — R. KIYOURA: J. Soc. chem. Ind. Japan **42** (1939), 101, 241, 377. — G. K. BORESSKOW, W. P. PLIGUNOW: J. Chim. appl. URSS **13** (1940), 329, 653. — G. K. BORESSKOW: J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1337. — J. H. FRAZER, W. S. KIRKPATRICK: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1659. — G. D. SIROTKIN: J. angew. Chem. URSS **21** (1948), 245.

[22] B. NEUMANN, H. PANZER, E. GOEBEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 696. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **38** (1935), 80 B. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan,

Suppl. **39** (1937), 471B. — G. FESTER, G. BERRAZ: An. Asoc. quím. argent. **15** (1927), 210.

[23] H. N. HOLMES, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 471. — W. W. SCOTT, E. B. LAYFIELD: Ind. Engng. Chem. **23** (1931), 617. — N. F. MAKLAKOW, T. G. SCHURAWLOWA, N. I. JUDINA: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 11, 45.

[24] W. W. SCOTT, E. B. LAYFIELD: Ind. Engng. Chem. **23** (1931), 617. — M. MATSUI, K. OKI, K. ODA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **36** (1933), 546B. — N. F. MAKLAKOW, T. G. SCHURAWLOWA, N. I. JUDINA: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 11, 15. — M. MATSUI, K. ODA, T. OKAI: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **37** (1934), 169B. — I. J. ADADUROW: Ukrain. chem. J. **10** (1935), 336. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **38** (1935), 80B. — I. J. ADADUROW, D. W. GERNET: Ukrain. chem. J. **10** (1935), 93. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1937), 471B.

[25] G. FESTER, G. BERRAZ: An. Asoc. quím. argent. **15** (1927), 210. — H. N. HOLMES, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 471. — B. NEUMANN, C. KRÖGER, R. IWANOWSKI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 821. — B. NEUMANN, H. PANZER, E. GOEBEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 696.

[26] W. W. SCOTT, E. B. LAYFIELD: Ind. Engng. Chem. **23** (1931), 617.

[27] M. O. CHARMADARYAN, K. I. BRODOWITSCH: Ukrain. Chem. J. **8**, Wiss.-Techn. Teil (1933), 49.

[28] M. O. CHARMADARYAN, K. I. BRODOWITSCH: J. chem. Ind. URSS **10**, No. 9, 35 (1933); Ukrain. chem. J. **8**, Wiss.-Techn. Teil (1933), 49. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1937), 471B.

[29] H. N. HOLMES, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 471. — M. O. CHARMADARYAN, K. I. BRODOWITSCH: Ukrain. chem. J. **8**, Wiss.-Techn. Teil (1933), 49.

[30] H. N. HOLMES, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 471.

[31] H. N. HOLMES, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 471. — M. O. CHARMADARYAN, K. I. BRODOWITSCH: Ukrain. chem. J. **8**, Wiss.-Techn. Teil (1933), 49. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1937), 471 B.

[32] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. angew. Chem. URSS **3** (1930), 11. — I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW, S. M. LISSJANSKAJA: J. chem. Ind. URSS **8** (1931), 606. — I. J. ADADUROW, P. P. PERSCHIN: J. chem. Ind. URSS **10**, No. 9 (1933), 38. — M. O. CHARMADARYAN, K. I. BRODOWITSCH: Ukrain. chem. J. **8**, Wiss.-Techn. Teil (1933), 49. — J. K. CHOWDURY, S. C. CHOUDHURY: J. Indian chem. Soc. **11** (1934), 185. — M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1937), 471B. — I. J. ADADUROW: J. chem. Ind. URSS **14** (1937), 1000, 1083.

[33] M. MATSUI, K. ODA, T. NAKA, T. KOJIMA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39** (1937), 471B.

[34] G. D. SIROTKIN: J. angew. Chem. URSS **21** (1948), 245.

[35] M. KATZ, S. HALPERN: Ind. Engng. Chem. **42** (1950), 345.

[36] G. CANNERI, A. VAJNA DE PAVA: Ann. Chim. appl. **26** (1936), 560.

[37] G. K. BORESSKOW: Arb. VI. Allunions Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 **2**, Teil 1 (1935), 159.

[38] I. J. ADADUROW, P. P. PERSCHIN, G. W. FEDOROWSKI: Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. **6** (1933), 797. — N. F. MAKLAKOW, T. G. SCHURAWLOWA, N. I. JUDINA: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 11, 45. — I. J. ADADUROW, D. W. GERNET, A. M. CHITUN: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 17. — G. K. BORESSKOW: Arb. VI. Allunions Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 **2**, Teil 1 (1935), 159. — I. J. ADADUROW: Arb. VI. Allunions Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 **2**, Teil 1 (1935), 154.

[39] M. O. CHARMADARYAN, K. I. BRODOWITSCH: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 725.

[40] G. I. KIPRIANOW, F. T. SCHOSSTAK: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem, **11** (1938), 471.

[41] S. TAKIKAWA: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **48** (1945), 37 B.

[42] M. M. MARISIC: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 2312.

[43] K. I. BRODOWITSCH, N. A. GOLOWCO: J. chem. Ind. URSS **1934**, Nr. 11, 55.

[44] I. J. ADADUROW, J. G. SSEDASCHEWA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **11** (1938), 597.

[45] A. E. MARTINUZZI: Rev. Fac. Quím. ind. agríc., Santa Fe, Argentina **15/16**, Nr. 26, 97 (1947/48).

[46] E. N. NIELSEN: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 365.

[47] G. K. BORESSKOW, W. P. PLIGUNOW: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **6** (1933), 785.

Einer, der gute Ergebnisse geliefert zu haben scheint, ist *Zinn(IV)oxyd*, sowohl in der binären Mischung V_2O_5-SnO_2 (eventuell als Zinn(IV)vanadat) als auch in der ternären Mischung V_2O_5-SiO_2-SnO_2. Dieser Kontakt hat eine besondere Wirksamkeit, wenn er so dargestellt wird, daß die drei Oxyde untereinander zeolithisch verbunden sind (Vanadio-stanni-zeolith), was man[1] durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure (bis zur neutralen Reaktion) zu einer Mischung von Kaliumvanadat und -stannat mit Natrium- oder Kaliumsilikat erreicht. Der Niederschlag, der sich in Form zylindrischer Stäbchen bildet, wird getrocknet, bis zur Katalysentemperatur erhitzt und dann mit SO_2 gesättigt. So vermeidet man die Gefahr des Zerbröckelns.

Dieser Katalysator gibt bei 400° und der Volumgeschwindigkeit 239 eine Ausbeute von 99,5%. Unterhalb 400° liegt die Umsatzkurve dieses Katalysators unter der für Platin oder zinnfreies Vanadiumzeolith, während sie zwischen 400 und 600° darüber liegt. Arsenige Säure, Selen, Chlorwasserstoff, Wasserdampf usw. sollen ohne Wirkung auf diese Katalysatoren sein.

Nach ADADUROW und SSEDASCHEWA[2] soll man auch sehr gute Ergebnisse mit einem *Vanadium-Chromzeolith* erzielen, der auch Antimon enthält. Wegen der raschen Desorption des gebildeten SO_3 soll er große Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen bei einer dem Platin vergleichbaren Aktivierungsenergie (11380 cal/Mol). Es ist uns nicht bekannt, ob diese Katalysatoren Eingang in die Praxis gefunden haben.

g) Katalysatoren mit sechswertigen Oxyden.

Von den sechswertigen Oxyden ist als Katalysator nur das des Molybdäns und viel seltener das des Wolframs verwandt worden. Wie wir in den vorigen Kapiteln sahen, wird das Oxyd MoO_3 manchmal als Verstärker Metallen (Ni) (S. 555) oder Oxyden (ZnO)[3] bei Hydrierungen zugesetzt. Es ist jedoch auch schon für sich allein ein guter Hydrierkatalysator und wird als solcher bei der Hydrierung von Brennstoffen weitgehend benutzt, weil es unempfindlich gegen Schwefel ist, da ja auch das zugehörige Sulfid bei hoher Temperatur ein sehr guter Hydrierkatalysator ist.

Es ist jedoch zu bemerken, daß im allgemeinen MoO_3 unter den Versuchsbedingungen wenigstens teilweise zu niedrigeren Oxyden reduziert wird, so daß man eigentlich für den arbeitenden Kontakt nicht recht von einem Katalysator mit sechswertigem Oxyd sprechen kann.

Die über dieses Oxyd in Mischung mit ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, CeO_2, ThO_2 usw. ausgeführten Arbeiten sind allerdings meistens technisch eingestellt und betreffen die Benutzung des Katalysators für die Hydrierung von Erdöl oder Teer verschiedener Herkunft. Sehr oft wird auch die Beschreibung der Herstellungsmethode des Kontakts verabsäumt, und manchmal wird kaum angegeben, daß es sich um einen Molybdänkontakt handelt. Es fehlt an einer wirklich systematischen Untersuchung der Mischungen, die dieses Oxyd enthalten, wenn man von den im allgemeinen Teil über die Hydrierung von Phenol und Benzol bei Atmosphärendruck und über die thermische Zersetzung von Hexan schon zitierten Arbeiten von GRIFFITH[4] absieht. Dieser Autor will gefunden haben,

---

[1] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW, S. M. LISSJANSKAJA: J. chem. Ind. URSS 8 (1931), 606. — I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. angew. Chem. URSS 3 (1930), 11.

[2] I. J. ADADUROW, JE. G. SSEDASCHEWA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. 11 (1938), 597.

[3] J. SAUER, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 59 (1937), 1.

[4] R. H. GRIFFITH: Trans. Faraday Soc. 33 (1937), 405; Nature 137 (1936), 538.

daß der Zusatz der Oxyde von Na, Cr, Ca, Al, Ba, B, Th, Si die Wirksamkeit des Molybdäns bei der thermischen Zersetzung von Hexan bei 500° steigert bis zu einem sehr deutlichen Maximum bei dem Verhältnis von 4 Atomen je 100 Atome Molybdän (vgl. Tabelle 15, S. 473). Bei der Hydrierung des Phenols (unter gewöhnlichem Druck) hingegen beobachtet man keine solche Einheitlichkeit der Optimalkonzentration, sondern für jeden Verstärkertyp etwas verschiedene Werte.

Im Gegensatz dazu bleibt das Molybdänoxyd im sechswertigen Zustand, wenn es für *Oxydationen* verwandt wird, wofür es nämlich häufig die besten Ergebnisse liefert. Von Adkins und Peterson[1] ist es durch Fe_2O_3 verstärkt oder noch besser in Form von Eisen(III)molybdat als Katalysator für die Oxydation von Methanol zu Formaldehyd studiert worden und wird gegenwärtig hierfür auch technisch verwandt. Basische Eisenmolybdate enthaltende Katalysatoren zeigen eine hohe Selektivität und liefern bei Temperaturen von etwa 300° Formaldehydausbeuten von etwa 90% bei totaler Oxydation des Methanols zu Formaldehyd. Die Selektivität der Katalysatoren verschwindet, wenn das Eisen nicht an das MoO_2 gebunden ist und ebenso, wenn das dreiwertige Eisen zu niedrigeren Oxydationsstufen reduziert wird. In Mischung mit anderen Oxyden (PbO, UO_2 usw.) ist Molybdänoxyd auch an der Oxydation des Toluols erprobt worden[2]. Wir haben schon in Tabelle 60, S. 615, einige Katalysatoren angeführt, die MoO_3 und V_2O_5 und gegebenenfalls noch andere Oxyde enthielten.

Auch Wolframtrioxyd ist zuweilen als Oxydationskatalysator benutzt worden. Zum Beispiel sind binäre gleichteilige Mischungen von MoO_3-V_2O_5, WO_3-V_2O_5 und WO_3-MoO_3 von Tang und Kao[3] bei der Oxydation von Zucker durch Salpetersäure zu Oxalsäure eingesetzt worden, wobei bei den ersten beiden Paaren ein deutlicher Verstärkungseffekt auftrat, wie die folgenden Daten zeigen:

Katalysator	Ausbeute an Oxalsäure
V_2O_5	32%
MoO_3	0%
WO_3	0%
V_2O_5-MoO_3	41,5%
V_2O_5-WO_3	42,5%
MoO_3-WO_3	0%

Das Interessante daran ist, daß hier das Paar WO_3-MoO_3 unwirksam ist, während in den Versuchen von Bogdanow und Petin[4] über die Zersetzung von Hydroperoxyd an Natrium- oder Eisen(III)wolframat und -molybdat die Mischung WO_3-MoO_3 viel wirksamer ist als ihre Komponenten.

Sehr gute Katalysatoren aus verstärkten sechswertigen Oxyden erhält man durch Zersetzung von *Heteropolysäuren*. Schon Kingman und Rideal[5] hatten diese Methode für die Herstellung von Hydrierkatalysatoren angewandt. Sie fällten und reduzierten Verbindungen des Typs $R_n\,[X \cdot (Mo_2O_7)_6]$ sowie $R_n\,[M\,(MoO_4)_6]$, wo X = P, Si, As, Th, Sn, usw.; M = Cr, Ni, Co, Cu usw.; R = H, NH_4, K usw. Sie fanden, daß P, Ni, Cr und Si die Wirksamkeit des Molybdäns erhöhen, während Sn und Th sie herabdrücken. Marisic[6] sowie Brown und

[1] H. Adkins, W. R. Peterson: J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1512.
[2] W. G. Parks, J. Katz: Ind. Engng. Chem. **28** (1936), 319.
[3] T. H. Tang, F. C. Kao: J. chem. Engng. China **6** (1939), 32.
[4] G. A. Bogdanow, N. N. Petin: J. allg. Chem. URSS **12** (1942), 38. — G. A. Bogdanow: J. physic. Chem. URSS **21** (1947), 51.
[5] F. E. T. Kingman, E. K. Rideal: Nature **137** (1936), 529.
[6] M. M. Marisic: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 2312.

FRAZER[1] haben Katalysatoren aus Heteropolymolybdän- und -wolframsäure bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid verwendet. Der erstgenannte Autor hat sehr zahlreiche Produkte geprüft und hat beobachtet, daß P, Si und Sn die Wirksamkeit des MoO_3 vermehren, während As, Ni, Cr und Fe sie vermindern und die Bildung des Maleinsäureanhydrids dabei begünstigen. Die beste Wirkung wurde bei einem Katalysator gefunden, der auch V_2O_5 enthielt und aus der Verbindung erhalten wurde: $13\,(NH_4)_2O \cdot 2\,P_2O_5 \cdot 8\,V_2O_5 \cdot 34\,WO_3 \cdot 86\,H_2O$. Seine Leistung ist der des reinen V_2O_5 überlegen. Dagegen haben BROWN und FRAZER Mischungen der beiden (wahrscheinlich isomorphen) Säuren $H_4SiMo_{12}O_{40}$ und $H_4SiW_{12}O_{40}$ untersucht und ein Maximum der Wirkung gefunden bei $H_4SiMo_9W_3O_{40}$.

3. Andere Mischungen.

a) Mischungen von Hydroxyden.

Naturgemäß ist die Verwendung von Hydroxyden als Katalysatoren auf solche Reaktionen beschränkt, die bei tiefen Temperaturen ablaufen können, bei denen also die verwandten Hydroxyde nicht vollständig dehydratisiert werden. So sind die Reaktionen, bei denen Hydroxyde untersucht worden sind, die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, der alkalischen Hypochloritlösungen und kürzlich auch die Oxydation von Ameisensäure oder Aminen mit Wasserstoffperoxyd.

Der Verstärkungsmechanismus ist bei den Hydroxyden wahrscheinlich anders als bei den Oxyden. Um sichere Angaben zu machen, mangelt es jedoch an Messungen der Aktivierungsenergie. Als die wirksamsten Katalysatoren haben sich Mischungen aus $Cu(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ erwiesen, bei denen die Möglichkeit eines Valenzwechsels beider Kationen von größter Bedeutung ist. Diese Verstärkerwirkung des Paares Eisen-Kupfer ist auch schon bei der homogenen Lösungskatalyse beobachtet worden, nämlich bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd[2] und bei der Reaktion zwischen Kaliumjodid und -persulfat[3] oder Wasserstoffperoxyd[4] unter Katalyse durch gelöste Eisen- und Kupfersalze.

Diese Einwirkung der Hydroxyde von Eisen und Kupfer auf Wasserstoffperoxyd ist schon von QUARTAROLI[5] beobachtet worden, der gefunden hatte, daß kleinste Mengen von Eisen (0,1 mg Fe_2O_3 auf 0,5 mg CuO) hinreichen, um die Spaltungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds mehr als zu verdoppeln. Der Zusatz von $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ oder $Mg(OH)_2$ hingegen setzt die Wirksamkeit des Kupferoxyds herab. Man vergleiche hierzu Tabelle 61.

Tabelle 61. *Spaltungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von $Cu(OH)_2 + Fe(OH)_3$; 20 cm³ 1%iges H_2O_2.* (Nach QUARTAROLI.)

Katalysator	Zeit in min für 44 cm³ Sauerstoff
CuO 0,5 mg	5
Fe_2O_3 0,4 mg	65
CuO 0,5 mg + Fe_2O_3 0,4 mg	0,1
CuO 0,5 mg + Fe_2O_3 0,1 mg	1,1

[1] H. T. BROWN, J. C. W. FRAZER: J. Amer. chem. Soc. **64** (1942), 2917.
[2] L. VAN BOHNSON, A. C. ROBERTSON: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2512.
[3] T. S. PRICE: Z. physik. Chem. **27** (1898), 474.
[4] J. BRODE: Z. physik. Chem. **37** (1901), 257.
[5] A. QUARTAROLI: Gazz. chim. ital. **55** (1925), 252, 619; **57** (1927), 234.

Auch bei der Oxydation von Ameisensäure mit Wasserstoffperoxyd oder mit Natriumnitrit beschleunigt Kupfer die katalytische Wirkung des Eisenhydroxyds, wie von Belfiori[1], Krause und Fularska[2] sowie Krause, Turowska und Kwintkiewiczowna[3] beobachtet wurde. Nach den letzten Autoren bringt schon ein Gehalt von 10^{-5} g-Atomen Kupfer eine deutliche Verstärkung hervor, was klar beweist, daß dieses Element synergetisch wirkt. Nach O. Belfiori soll die größte Wirksamkeit bei einem Atomverhältnis Cu-Fe um $^1/_{100}$ liegen (Tabelle 62).

Tabelle 62. *Oxydation von Ameisensäure mit H_2O_2 in Gegenwart von $Fe(OH)_3$ mit verschiedenem Gehalt an Cu^{++}.* (Nach Belfiori.)

Zeit (Std.)	Unverändert gebliebene Ameisensäure bei einem Verhältnis Cu^{++}: $Fe(OH)_3$ von:						
	0	0,00039	0,000785	0,00156	0,00312	0,00625	0,0125
0	100	100	100	100	100	100	100
2	89	81	79	75	79	62	58,5
6	68	47	45	27	18	17	32
8	46	30	15,5	12,5	7,3	4,6	16
24	11,5	—	—	—	—	—	0,7

Die verstärkende Wirkung von $Cu(OH)_2$ auf $Fe(OH)_3$ haben auch Kulberg und Matenko[4] bei der Oxydation von Aminen mit Hydroperoxyd beobachtet, während Lewis[5] eine verstärkende Wirkung des $Fe(OH)_3$ auf $Cu(OH)_2$ bei der Zersetzung von Natriumhypochlorit gefunden hat.

Ein anderer interessanter Fall von Verstärkung des Eisenhydroxyds tritt mit Magnesiumhydroxyd ein. Wenn man bedenkt, daß dieses Hydroxyd keinen Wertigkeitswechsel zeigt, so kann dieser Effekt vielleicht einer strukturellen Verstärkung zugeschrieben werden. Allerdings fehlt es zum Beweise an Messungen der Aktivierungsenergie. Wie nämlich Krause und Sobota[6] bei der Oxydation von Ameisensäure mit Wasserstoffperoxyd gefunden haben, tritt die Verstärkerwirkung nur ein, wenn die Mischung durch gemeinsame Fällung der Hydroxyde gewonnen wurde, so daß die Dispersität des Eisenhydroxyds und damit die Zahl der aktiven Zentren des Kontakts sehr groß gemacht wurde.

Eine Bestätigung dieser Hypothese gibt die Zersetzung von Natriumhypochlorit in Gegenwart von $Cu(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$, wie sie von Lewis[7] studiert wurde. Die maximale Wirksamkeit tritt bei einem Verhältnis Cu : Mg von etwa 1 : 4 auf. Auch hat der Verfasser beobachtet, daß diese Mischung eine blaue Farbe hat und behält, im Gegensatz zu magnesiumärmeren Mischungen, die schwarz werden. Dies beweist klar eine Verhinderung der Koagulation und Zersetzung des $Cu(OH)_2$. Krause und seine Mitarbeiter[8] haben auch gefunden,

[1] O. Belfiori: Gazz. chim. ital. **68** (1938), 405.
[2] A. Krause, I. Fularska: Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939), 634.
[3] A. Krause, A. Turowska, L. Kwintkiewiczowna: Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939), 637.
[4] L. Kulberg, Je. Matenko: J. physic. Chem. URSS **13** (1939), 600.
[5] J. R. Lewis: J. physic. Chem. **32** (1928), 1808.
[6] A. Krause, A. Sobota: Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 1296.
[7] J. R. Lewis: J. physic. Chem. **38** (1931), 915.
[8] A. Krause: Roczniki Chem. **19** (1939), 129. — A. Krause, L. Kwintkiewiczowna, A. Grokowska, Z. Trzeciakowski: Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939), 161. — A. Krause, I. Fularska: Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939), 634.

daß ein ternärer Katalysator Fe-Cu-Mg eine noch größere Wirksamkeit für die Oxydation von Ameisensäure mit Wasserstoffperoxyd oder mit Natriumnitrit besitzt. Die optimale Zusammensetzung scheint in der Nähe des Atomverhältnisses Fe : Cu : Mg = 1 : 0,1 : 0,1 zu liegen.

Versuche über die Zersetzung von Hypochloritlösungen mit $Cu(OH)_2$ unter Verstärkung durch verschiedene andere Oxyde (Ca, Cd, Ba, Mg, Fe, Hg) und durch andere Salze ($BaSO_4$, Ba-, Ca-carbonat, Ca-, Ba-oxalat) sind von LEWIS und SZEGEMILLER[1] ausgeführt worden. CHIRNOAGA[2] hat wieder andere Oxyde erprobt: Mischungen aus Al_2O_3 und Kobaltperoxyd, Al_2O_3 und Nickelperoxyd, Nickel- und Kobaltperoxyd. Es handelt sich überall um Fälle, wo wenigstens eines der Hydroxyde in verschiedenen Valenzstufen auftreten kann.

Interessant wäre das Studium fester Lösungen von Hydroxyden, z. B. auf Grund der Arbeiten von NATTA und PASSERINI[3] über die gegenseitige Löslichkeit einiger Hydroxyde. Allerdings fehlen die betreffenden Studien.

Kürzlich hat FASSINA[4] Mischungen von Eisen- und Manganhydroxyd für die Entschwefelung von Gasen vorgeschlagen. Sie sollen wirksamer sein als Eisenhydroxyd allein. Zum Schluß wollen wir noch erwähnen, daß bei vielen Wasserabspaltungen und Kondensationen Hydroxyde mehrwertiger Metalle verwandt werden, die unvollständig entwässert sind. Da jedoch im allgemeinen die Menge des noch anwesenden chemisch gebundenen Wassers gering ist, so sind diese Fälle in den Kapiteln über die Oxyde (S. 584) abgehandelt worden.

b) Mischungen von Salzen.

Die Anwendung von ionisierbaren Salzen als Katalysatoren ist ziemlich selten und beschränkt sich auf einige charakteristische Reaktionen. Das liegt wahrscheinlich daran, daß in vielen Salzen die zwei Partner, der Säure- und der Baseanteil, verschiedenartige katalytische Wirkung ausüben. Überdies stört manchmal die Wirkung des Anions die des Kations, abgesehen von einigen Sonderfällen, die wir schon in dem Kapitel „Chemische Verbindungen" (S. 534) abgehandelt haben.

Wir haben schon in den früheren Abschnitten (Chemische Verbindungen, S. 534, Kupferkatalysatoren, S. 536, Katalysatoren aus fünfwertigen Oxyden, S. 611) die Benutzung einiger Salze kennengelernt, in denen entweder der saure oder der basische Partner als Verstärker wirkt: Chromite bei Reaktionen der Hydrierung und Oxydation, Vanadate und Molybdate bei Oxydationen, Phosphate und Sulfate bei Dehydratationen und Hydratationen usw. Wir haben auch schon gesehen, daß man oft auf Mischungen zwischen den oben genannten Salzen und Oxyden zurückgreift, um eine größere Verstärkung zu erzielen.

In gewissen Salzen tritt allerdings diese Verstärkerwirkung des basischen Bestandteils auf den sauren oder umgekehrt nicht ein. Dort ist es vielmehr die ganze Salzmolekel, die eine katalytische Wirkung bei gewissen besonderen Reaktionen ausübt. Unter ihnen sind die Halogenide und die Sulfide zu finden, die ersteren bei einigen Halogenierungen (z. B. CuCl) oder Kondensationen (z. B. $AlCl_3$), die letzteren bei Hydrierungen schwefelhaltiger Verbindungen, die die normalerweise als Hydrierkatalysatoren angewandten Metalle oder Oxyde vergiften würden.

---

[1] J. R. LEWIS: J. physic. Chem. **32** (1928), 243, 1808; **35** (1931), 915. — J. R. LEWIS, F. SZEGEMILLER: J. physic. Chem **37** (1933), 917.

[2] E. CHIRNOAGA: J. chem. Soc. (London) **1926**, 1693.

[3] G. NATTA, L. PASSERINI: Gazz. chim. ital. **58** (1928), 507.

[4] L. FASSINA: Chim. et Ind. **59** (1948), 350.

α) Chloride enthaltende Mischkatalysatoren.

Chloride als Hauptkontaktstoff enthaltende Mischkatalysatoren sind nur selten verwandt worden. Die interessantesten Versuche, wenn auch nicht vom Standpunkt der Anwendung, so doch von dem der Theorie und der Erforschung des Aktivierungseffekts, sind die von SCHWAB und KARATZAS[1] mit Mischungen der Chloride von Mn, Ba und Pb, über die wir schon in Kap. I 4 b, S. 451, gesprochen haben. Wie damals schon bemerkt, tritt in den binären Mischungen $BaCl_2$-$MnCl_2$ und $BaCl_2$-$PbCl_2$, wo sich eine Verbindung bzw. ein Mischkristall bildet, synergetische Verstärkung ein unter Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Die Mischung $MnCl_2$-$PbCl_2$ dagegen, die keins von beiden, sondern nur ein Eutektikum bildet, zeigt keinen Verstärkereffekt, und die Aktivierungsenergie ist gleich dem Mittelwert der reinen Komponenten.

SCHELUDKO[2] hat die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserdampf an einem Katalysator aus MgO, CuO und $MgCl_2$ studiert. Es ist wahrscheinlich, daß der Katalysator schon nach kurzem Gebrauch sich in eine Masse von basischen Chloriden verwandelt hat.

Nur für die FRIEDEL-CRAFTS-Synthese sind Mischungen von Chloriden zur Anwendung gekommen. Schon bei den homogenen Mischkontakten (S. 534) haben wir die Mischung $FeCl_3$-$AlCl_3$ angetroffen. OTT und BRUGGER[3] sowie KOSAKA und KAYAMORI[4] haben auch versucht, Mischungen von Aluminiumchlorid mit Chloriden der Elemente der vierten Gruppe zu verwenden ($TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$ und auch CCl_4). Ferner hat HELDMAN[5] Mischungen von Aluminiumbromid mit Natriumbromid und -chlorid, Chlorwasserstoff und Alkylchloriden ausprobiert. Der Verstärkereffekt solcher Verbindungen ist an die Bildung von Ionen AlX_4^- oder $Al_2X_7^-$ geknüpft, deren Verbindungen meistens in den reagierenden Stoffen löslich sind. Es handelt sich also um besondere Fälle von Verstärkung, die über das Gebiet der hier untersuchten Mischkatalysatoren, die allgemein die heterogene Katalyse betreffen, hinausgehen. Obwohl man oft von Promotorwirkung der obengenannten Stoffe auf die FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren spricht, sind wir der Auffassung, daß die Produkte, die bei ihrer gegenseitigen Einwirkung entstehen, nicht als echte Mischkontakte zu betrachten sind. Die katalytische Wirkung muß der Bildung von Komplexen, in denen der Co-Katalysator und der Katalysator chemisch verbunden sind, zugeschrieben werden. Außerdem reagieren in vielen Fällen solche Komplexe ihrerseits untereinander oder sie lösen sich in den reagierenden Stoffen (rote Öle bei der Kondensation von ungesättigten Verbindungen). Ein interessanter Katalysator, der auch technische Verwendung bei der Isomerisierung normaler Paraffinkohlenwasserstoffe gefunden hat, ist die geschmolzene Mischung von $AlCl_3$ und $SbCl_3$ mit 5% HCl, über die GALSTANN[6] sowie MCALLISTER, ROSS, RANDLETT und CARLSON[7] berichtet haben.

Geschmolzene Mischungen von Kupfer- und Kaliumchlorid sind von GORIN, FONTANA und KIDDER[8] für die Chlorierung des Methans mit Luft und Chlor-

---

[1] G.-M. SCHWAB, A. KARATZAS: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948), 1053.
[2] M. M. SCHELUDKO: Ukrain. chem. J. **9** (1934), 410.
[3] E. OTT: Angew. Chem. **54** (1941), 142. — E. OTT, W. BRUGGER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46** (1940), 105.
[4] T. KOSAKA, H. KAYAMORI: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **46** (1943), 779B.
[5] J. D. HELDMAN: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 2276; **66** (1944), 1786.
[6] L. S. GALSTANN: Chem. metallurg. Engng. **52**, Nr. 9 (1945), 109.
[7] S. H. MCALLISTER, W. E. ROSS, H. E. RANDLETT, G. I. CARLSON: Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **42** (1946), 33.
[8] E. GORIN, C. M. FONTANA, G. A. KIDDER: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 2128, 2135.

wasserstoff benutzt worden. Es scheint, daß hier das Kaliumchlorid außer der Herabsetzung des Schmelzpunkts der Mischung auch eine besondere Wirkung durch Bildung der Verbindung $K_2Cu_2Cl_6$ ausübt.

HANMER und SWANN[1] haben dagegen ternäre Mischungen von Chloriden für die Synthese von Acetonitril aus Acetylen und Ammoniak eingesetzt. Nur Mischungen mit $ZnCl_2$ erweisen sich als aktiv; die beste Zusammensetzung hängt von der Reaktionstemperatur ab, von der jede Mischung eine optimale hat.

Manchmal werden die Chloride auf Trägern zur Anwendung gebracht, damit man sie auf ein größeres Volumen verteilen und ihnen eine Festigkeit verleihen kann, die sie an sich nicht besitzen. Wir werden diese Fälle in dem Kapitel über Träger antreffen (S. 657 und 717).

β) Mischkatalysatoren aus Sulfiden.

Sulfidische Katalysatoren haben beachtliche Bedeutung bei der *Hydrierung von Mineralölen* erlangt, weil sie gegen Vergiftung durch *Schwefelverbindungen* unempfindlich sind. Sie erlauben so auch Mineralöle mit hohen Gehalten an organischem Schwefel zu hydrieren, während alle metallischen Katalysatoren und im besonderen Nickel, Eisen und Kupfer schon durch Spuren von Schwefelverbindungen schlagartig vergiftet werden. Die bekanntesten Katalysatoren für die Hydrierung von Erdölen und Teeren sind Molybdänsulfid und Wolframsulfid.

Es ist nicht möglich, sich aus der Literatur genaue Kenntnis der spezifischen Wirkung verschiedener Verstärker zu verschaffen, schon deshalb, weil diese Katalysatoren von den verschiedenen Forschern zur Hydrierung technischer Produkte verschiedener Konstitution und unter verschiedenen Bedingungen benutzt wurden. Die Arbeiten sind äußerst zahlreich, aber alle oder fast alle haben eine technische Zielsetzung; in vielen Fällen ist nicht einmal die Herstellung des Katalysators beschrieben.

Die zugesetzten Oxyde oder Sulfide sind sehr viele; SiO_2, Al_2O_3, ZnO, Cr_2O_3, CuO, NiO, Fe_2O_3, CoO, CuS, NiS, CoS usw. Es scheint, daß besonders gute Resultate mit der Mischung MoS_2-Al_2O_3 erzielt werden, die wenigstens in den veröffentlichten Arbeiten am häufigsten bearbeitet wird, wenn man von MoS_2 auf Kieselerde absieht. Nach HOLROYD, FARAGHER und HORNE[2] wurden aber in Deutschland technisch verwendet die Mischungen NiS-WS_2 mit 15 Gewichtsprozent NiS und ternäre Mischungen wie 3% NiS, 27% WS_2, 70% Al_2O_3.

Hier ist zu bemerken, daß man zwar die Herstellung im allgemeinen so durchführt, daß man im Katalysator die Sulfide MoS_3 und WS_3 erhält, daß aber in der Praxis nach kurzem Gebrauch sich diese unter dem Einfluß der Temperatur und des Wasserstoffs in MoS_2 und WS_2 verwandeln. So erhält man durch den Verlust von einem Schwefelatom einen poröseren und deshalb auch wirksameren Katalysator.

4. Katalysatoren mit Oberflächenverstärkern.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß in vielen Fällen der Verstärker sich mit dem Katalysator verbindet, um eine neue Verbindung zu geben. Wenn diese nun irgendwelche besonderen Eigenschaften vom katalytischen Standpunkt aus besitzt, die denen des ursprünglichen Verstärkers analog sind, so wirkt sie ihrerseits als Verstärker. Ein besonderer Fall aber liegt dann vor, wenn der Verstärker keine massiven chemischen Verbindungen liefert, sondern nur Ober-

[1] R. S. HANMER, S. JR. SWANN: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 325.

[2] W. F. FARAGHER, W. A. HORNE: Bur. Mines Inform. Circ. **7368** (1946), 2, 33. — R. HOLROYD, W. F. FARAGHER: Bur. Mines Inform. Circ. **7375** (1946), 27.

flächenschichten, die die Oberfläche des Katalysators ganz oder teilweise bedecken. Sie können feste, flüssige oder gasförmige Verstärker sein. Sie können an die Oberfläche chemisch gebunden oder auch nur adsorbiert sein; das letztere gilt vor allem für flüssige oder gasförmige Verstärker.

Wir haben dieser Art von Verstärkern bereits den Namen Oberflächenverstärker gegeben und nennen die mit ihnen erzeugten Katalysatoren Kontakte mit Oberflächenverstärkern.

Wir haben solche Katalysatoren schon bei den chemischen Verbindungen angetroffen (S. 537 ff.), als wir über die Wirkung adsorbierter Ionen auf Bentonit[1] oder adsorbierten Alkalis auf Kaolin[2] bei der Dehydratisierung und Kondensation durch diese Stoffe sprachen. Wir sahen damals, daß in manchen Fällen die katalytische Wirkung vermehrt, in anderen vermindert wird, und daß häufig Selektivitäts- oder Spezifitätserscheinungen ausgelöst werden.

Man kann dieses Kapitel in zwei Teile unterteilen: Kontakte mit adsorbiertem festem Verstärker und Kontakte mit adsorbiertem flüssigem oder gasförmigem Verstärker.

Zu den Oberflächenverstärkern kann man auch noch gewisse Ionen rechnen, die bei einer Katalyse in wässeriger Phase an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert werden und sie aktivieren oder doch eine Sinterung hintanhalten. Dies tritt ein bei kolloidalen Katalysatoren, besonders solchen ohne Schutzkolloid, wo die Verhinderung des Ausflockens der kristallinen Partikeln von den oberflächlich adsorbierten Ionen herrührt. Alle kolloidalen Katalysatoren werden in einem besonderen Kapitel abgehandelt werden (S. 719) und dort werden wir auch solche Katalysatoren mit adsorbierten Ionen besprechen.

a) Katalysatoren mit adsorbiertem festem Verstärker.

Kontakte mit adsorbiertem festem Verstärker sind noch relativ selten untersucht worden, obgleich sie beträchtliches Interesse verdienen. Sie können wichtige Ergebnisse liefern wegen der besonderen Verteilung des Verstärkers an der Phasengrenze. Allerdings wird man bei dieser Untersuchung auf beträchtliche Schwierigkeiten stoßen, weil man einmolekulare Schichten von adsorbiertem Verstärker auf dem Katalysator wahrnehmen müßte. Einmolekulare oder fast einmolekulare Schichten von Katalysatoren auf reaktionsträgen Stoffen sind untersucht worden, doch gehört dieser Fall in die Abteilung der Trägerkontakte und wird deshalb später behandelt werden (S. 714).

Es gibt allerdings auch Verstärker, die in ganz oder fast einmolekularer Schicht auf der Oberfläche eines Katalysators niedergeschlagen sind. Zum Beispiel sind Zinkoxydkatalysatoren zur Anwendung gelangt, die mit sehr kleinen Mengen von Chromsäure getränkt sind, so daß die Zinkoxydkörner von einer ungefähr einmolekularen Schicht von Chromat überzogen sind. Von diesen Katalysatoren haben wir auf S. 479 gesprochen.

Häufiger und auch interessanter sind Katalysatoren mit kleinen Mengen von Verstärkern, die nicht die gewöhnlichen Eigenschaften der Schwerschmelzbarkeit usw. besitzen, wie sie auf S. 468 gefordert wurden. Solche Verstärker rufen gewöhnlich keine Vermehrung der Oberfläche hervor; zuweilen vermindern sie diese sogar ein wenig, wie die Messungen von Emmett und Brunauer[3]

---

[1] G. Broughton: J. physic. Chem. **44** (1940), 180.

[2] K. Kobayasi, J. Abe: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **36** (1933), 42B. — T. Kuwata: J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **38** (1935), 505B. — H. Inone, K. Ishimura: Bull. chem. Soc. Japan **9** (1934), 431. — K. Ishimura: Bull. chem. Soc. Japan **9** (1934), 493, 521.

[3] P. H. Emmett, S. Brunauer: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 310, 1553, 2682.

über den hierfür typischen Ammoniakkatalysator mit kleinen Kalimengen gezeigt haben. Solche Verstärker sind meistens Stoffe, die in die katalysierte Reaktion eingreifen, indem sie die Bildung von Zwischenverbindungen erleichtern, die ja vielen katalytischen Reaktionen zugrunde liegt. Wegen dieser ihrer bezeichnenden Eigenschaften sind sie auch von gewisser Seite als „chemische Verstärker" bezeichnet worden; wir haben schon auf S. 481 auseinandergesetzt, weshalb wir diese Namengebung als ungeeignet betrachten.

Ein anderer Fall sind die $CuCl_2$-Katalysatoren auf Kieselgel für die Hydrolyse organischer Chlorverbindungen, besonders des Chlorbenzols, wie sie bei dem RASCHIG-Prozeß für die Gewinnung von Phenol benutzt werden und von einigen russischen Autoren[1] untersucht wurden. Die Kieselsäure wirkt an sich schon als Hydrolysenkatalysator, aber der Zusatz von nur 0,2% $CuCl_2$ verdoppelt die Wirksamkeit, und bei 2% wird sie verdreifacht. Obgleich es keine Messungen der Oberflächenentwicklung oder gar der Aktivierungsenergie gibt, so ist es doch wahrscheinlich, daß Kupferchlorid sich über die Oberfläche des Katalysators ausbreitet und so kann es als echter Oberflächenverstärker betrachtet werden.

Die am häufigsten benutzten Oberflächenverstärker sind jedoch die *Alkalioxyde*. Ihre Anwendung haben wir schon bei den Katalysatoren der *Ammoniaksynthese* kennengelernt. Die auf S. 564 referierten Versuche von EMMETT und BRUNAUER[2] über die Adsorption verschiedener Gase an diesen Katalysatoren zeigen, daß Kaliumoxyd sich ausschließlich an der Oberfläche ausbreitet. Damit aber das Wirksamkeitsmaximum erreicht wird, darf nicht die ganze Oberfläche von Alkali bedeckt sein, wie aus den Versuchen von LOVE und EMMETT[3] über die Ammoniakzersetzung an Katalysatoren mit verschiedenem Kaligehalt hervorgeht, die in Tabelle 63 angegeben sind. Man sieht daraus, daß im vorliegenden Falle die optimale Wirksamkeit dann erreicht wird, wenn 30% der Oberfläche mit K_2O bedeckt sind. Jedoch ist dieses Maximum sicher auch eine Funktion der Menge von Al_2O_3. In dieser Hinsicht wäre eine ausführlichere Untersuchung und auch ein Studium der Synthese neben der Zersetzung des Ammoniaks sehr aufschlußreich.

Tabelle 63. *Zersetzung von Ammoniak an Eisenkatalysatoren mit 0,42% Al_2O_3 und verschiedenen Mengen K_2O.* (Nach LOVE und EMMETT.)

Prozent K_2O	Prozent der Oberfläche bedeckt mit			Ammoniak zersetzt bei 450° cm³/min
	K_2O	Al_2O_3	Fe	
—	—	35	65	0,75
0,09	16	29	55	1,05
0,18	23	26	51	1,34
0,25	31	24	45	1,35
0,44	39	21	40	1,15
0,65*	42	16	42	1,18

*berechnet

Ein anderer interessanter Fall sind die von NATTA und RIGAMONTI[4] studierten *alkalisierten Zinkoxydkatalysatoren* für die *Konversion von Kohlenoxyd* mit

[1] L. C. FREIDLIN, A. A. BALANDIN, A. J. LEBEDEWA, etc.: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1945**, 53, 375; ebenda **1947**, 512; Acta physicochim. URSS **21** (1946), 55.
[2] P. H. EMMETT, S. BRUNAUER: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 310, 1553, 2682.
[3] K. S. LOVE, P. H. EMMETT: J. Amer. chem. Soc. **64** (1942), 745.
[4] G. NATTA, R. RIGAMONTI: Chim. e Ind. **18** (1936), 623.

Wasserdampf. Zinkoxyd ist nur ein mäßiger Katalysator für die Konversion. Aber der Zusatz von Alkali als Carbonat erhöht seine Wirksamkeit beträchtlich. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion des Prozentsatzes zugesetzten Alkalis hat gezeigt, daß sie ein Maximum bei einem Gehalt von etwa 4,5% K_2CO_3 oder 3% Na_2CO_3 erreicht. Dabei sind die maximalen Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei K_2CO_3 höher als bei Na_2CO_3, was wegen der höheren Basizität zu erwarten ist. Interessant hingegen ist, daß das Verhältnis 4,5 : 3 annähernd gleich dem der Molekulargewichte der beiden Carbonate ist, welches 148 : 106 ist (Abb. 60 und 61).

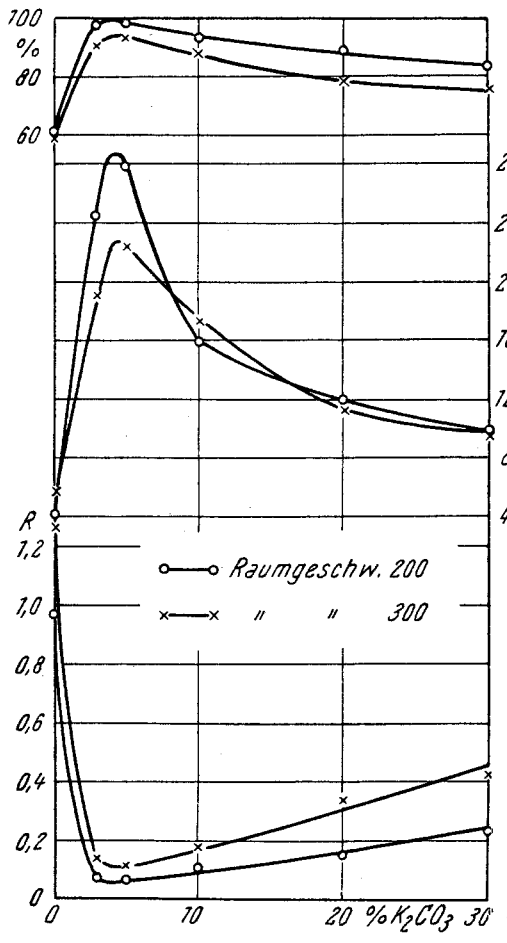


Abb. 60. Einfluß von Kaliumcarbonat auf die katalytische Wirksamkeit von calciniertem Smithsonit bei 363° C. (Nach NATTA und RIGAMONTI.) % = Umsatz von CO zu CO_2; k = Geschwindigkeitskonstante; $R = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]}$ im Endgas.

Es ist wahrscheinlich, daß bei dem leicht sauren Charakter des Zinkoxyds das Alkalicarbonat sich mit an dessen Oberfläche anlagert, unter Bildung labiler Verbindungen nach Art eines Zinkats.

Auf Grund des beobachteten optimalen Prozentgehaltes, der 2,75 Molprozent entspricht und auf Grund des Verhältnisses zwischen oberflächlichen Zinkatomen und den in vollkommenen Kristallen vorliegenden (vgl. Tabelle 17, S. 480) würde man eine Kristallgröße von 10^{-6} bis 10^{-5} cm Kantenlänge für das Zinkoxyd ableiten, was dem aus der Röntgenanalyse zu entnehmenden Wert voll entspricht.

Eine solche verstärkende Wirkung von Alkali bei der Wassergasreaktion findet man anscheinend auch bei den *Eisenkatalysatoren*, die technisch benutzt werden, um in Druckanlagen Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd und Wasserstoff zu konvertieren. So hat TAKENAKA[1] eine solche Verstärkerwirkung bei der Reaktion von Methan mit Wasserdampf unter Bildung von Mischungen aus Kohlendioxyd und Wasserstoff an Nickelkatalysatoren angetroffen. Nach ihm bewirkt der Zusatz von 0,01 bis 0,02 Mol K_2CO_3 pro Mol Nickel eine fast vollständige Umsetzung des Methans bei 650°.

In allen diesen Fällen kann man annehmen, daß die Alkalicarbonate oder -hydroxyde den Kontakt wegen ihrer basischen Reaktion verstärken, die alle zu CO_2 führenden Reaktionen erleichtern muß. Es wäre sehr interessant gewesen, auch in diesen Fällen, so wie wir es bei den Katalysatoren der Ammoniaksynthese gesehen haben, die Adsorption der verschiedenen Gase und die Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktionen festzustellen.

Ein dritter wichtiger Fall der Verstärkung durch kleine zugesetzte Alkalimengen liegt bei den Eisenkatalysatoren der *Kohlenwasserstoffsynthese* nach FISCHER-TROPSCH vor, von denen wir bereits auf S. 567 gesprochen haben.

---

[1] Y. TAKENAKA: J. Fuel Soc. Japan 12 (1932), 57.

Wenn auch bei diesen Katalysatoren nicht ermittelt worden ist, wo sich das Alkalimetall aufhält, so kann man doch wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit den Ammoniakkontakten annehmen, daß auch hier das Alkali in äußerst dünner Schicht an der Oberfläche ausgebreitet ist. Die Wirkung des Alkalizusatzes auf die Aktivität dieser Katalysatoren ist schon von FISCHER und TROPSCH[1] bei den ersten benutzten Katalysatoren aus Eisen und Kupfer auf Kieselgur angetroffen und für die gleichen Kontakte von KODAMA und FUJIMURA[2] bestätigt worden. FISCHER hatte in den ersten zehn Stunden für gleiche Gewichtsmengen Alkali den größten Effekt beim Kalium gefunden, und dann folgten der Reihe nach Rb, Ba, Na, Cu und Li. Allerdings verloren die mit Kalium und Rubidium verstärkten Katalysatoren rasch an Wirksamkeit, so daß nach langen Reaktionszeiten die größte Verstärkung bei den natriumhaltigen Katalysatoren lag. Bei ihnen besonders stieg auch die Menge der flüssigen Kohlenwasserstoffe beträchtlich an, während bei den anderen Alkalien auch die festen Produkte zunahmen. So ergab Alkali einen doppelten Vorteil: Zunahme an Produktion und an Lebensdauer.

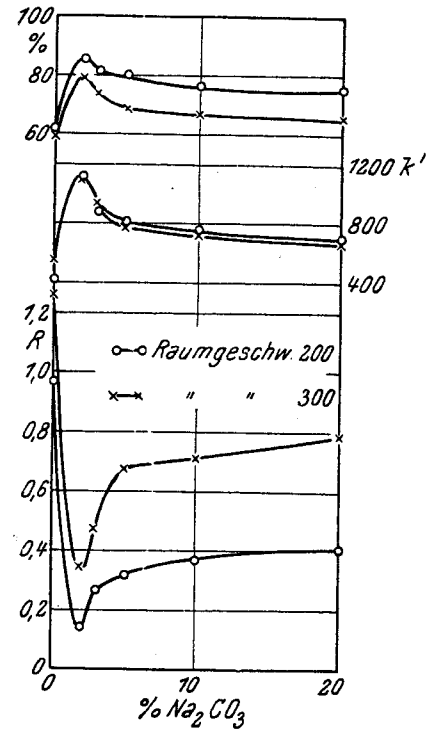


Abb. 61. Einfluß von Natriumcarbonat auf die katalytische Wirksamkeit von calciniertem Smithsonit bei 363° C. (Nach NATTA und RIGAMONTI.) % = Umsatz von CO zu CO_2; k = Geschwindigkeitskonstante; $R = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]}$ im Endgas.

FISCHER hat Zusätze verschiedener Alkalisalze versucht, Carbonate, Silikate, Aluminate, Phosphate usw., und hat gefunden, daß bei gleichen molaren Mengen meist auch gleiche Wirkung eintrat, wenigstens wenn keine Vergiftung des Katalysators durch Nebenreaktionen stattfand (wie z. B. bei Natriumsulfat, das zu Sulfid reduziert wird).

Die verstärkende Wirkung des Kaliums auf Eisenkatalysatoren wurde auch in Versuchen unter leichtem Überdruck anstatt unter Atmosphärendruck von PICHLER[3] und vielen Versuchen des *U. S. Bureau of Mines* bestätigt, wie ANDERSON, SELIGMAN, SHULTZ, KELLY und ELLIOTT[4] sowie STORCH, GOLUMBIC und ANDERSON[5] berichten. In den Versuchen von PICHLER (Tabelle 64) zeigt sich, daß eine Steigerung des Gehaltes an K_2CO_3 ganz besonders die gebildete Paraffinmenge erhöht. Nach den Versuchen des *Bureau of Mines* soll das Optimum der Ausbeute und der Lebensdauer bei 0,4÷0,6% K_2O liegen (Tabelle 65). Die verstärkende Wirkung des Alkalis soll in diesen Katalysatoren mit der größeren Leichtigkeit und Geschwindigkeit der Bildung von Eisencarbiden zusammenhängen, Verbindungen, die man für Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoffbildung hält. Gleichzeitig damit entsteht aber auch freier Kohlen-

[1] F. FISCHER, H. TROPSCH: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **10** (1930), 333.
[2] S. KODAMA, K. FUJIMURA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **29** (1936), 272.
[3] H. PICHLER: The Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxyde and Hydrogen. U. S. Bur. Mines Spec. Rep. **1947**.
[4] R. B. ANDERSON, B. SELIGMAN, J. F. SHULTZ, R. KELLY, M. A. ELLIOTT: Ind. Engng. Chem. **44** (1952), 391.
[5] H. H. STORCH, N. GOLUMBIC, R. B. ANDERSON: The FISCHER-TROPSCH and Related Syntheses. New York, 1951.

stoff, der den Katalysator vergiftet. Das Optimum bei 0,4÷0,6% K_2O soll einem Kompromiß zwischen diesen beiden Effekten zu verdanken sein.

Außer der Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen begünstigt jedoch der Zusatz von Alkali auch die Entstehung *sauerstoffhaltiger Verbindungen.* Auch dies ist schon von den ersten Experimentatoren beobachtet worden. Wie man

Tabelle 64. *Einwirkung von K_2CO_3 auf den Eisenkatalysator der Kohlenwasserstoffsynthese aus $3\,CO + 2\,H_2$ bei 15 atm und 235° C.* (Nach PICHLER.)

Prozent K_2CO_3	Kohlenwasserstoffausbeute g/m³	Prozent Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe		
		$C_2 - C_4$	flüssig	fest
—	140	28	67	13
0,25	148	18	56	26
1,0	157	11	47	42
2,0	143	13	44	43
5,0	158	11	44	45

in Tabelle 65 sieht, steigt die Säureproduktion bei zunehmender Alkalimenge im Gegensatz zur Kohlenwasserstoffproduktion, die ja bei kleinen Kalimengen ein Maximum hat. Diese Bildung von Sauerstoffverbindungen kommt von Nebenreaktionen, die sich der Kohlenwasserstoffbildung überlagern. Sie ist besonders groß in dem ursprünglich von FISCHER und TROPSCH[1] studierten Syntholverfahren mit stark alkalisierten Katalysatoren, von denen wir noch in Kap. IVd, S. 736ff., zu sprechen haben werden.

Es muß in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß die Bildung oxydierter Produkte, und insbesonders die Bildung von Alkoholen, bei Gebrauch von Katalysatoren, die alkalisiertes Eisen enthalten und die bei der FISCHER-TROPSCH-Synthese Verwendung finden, vor allem dann stattfindet, wenn man bei Temperaturen von 190 ÷ 200°, also etwa 10 ÷ 20° unterhalb jener Temperatur, die zur Synthese der Kohlenwasserstoffe allein notwendig ist[2], arbeitet. Es ist interessant, zu beobachten, daß die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Alkohole normale primäre Alkohole sind, im Gegensatz zu den größtenteils verzweigten Produkten, die man bei Verwendung von alkalisierten ZnO-Cr_2O_3-Katalysatoren erhält, die wir später in Kap. IVd, S. 736ff., besprechen werden.

Auch bei der *Isosynthese* (Synthese verzweigter Kohlenwasserstoffe aus CO und H_2 an Mischungen von Thoriumoxyd mit Aluminium- oder Zinkoxyd unter sehr hohen Drucken), die von PICHLER und ZIESECKE[3] studiert und von DEWEY[4] ausführlich beschrieben wurde, steigert der Zusatz kleiner Alkalimengen (0,5÷1% K_2O) die Ausbeuten ein wenig.

Ein Fall von Oberflächenverstärkung ist wahrscheinlich auch die Beobachtung von FORESTI und CHIUMMO[5] und von DELÉPINE und HOREAU[6], daß RANEY-Nickel und Platin bei der Hydrierung von Carbonylverbindungen durch kleine Mengen von Alkali verstärkt werden. Das Alkali wird am Katalysator absorbiert und legt im allgemeinen seine Wirkung lahm. In dem besonderen Falle der Al-

[1] F. FISCHER, H. TROPSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2428; Brennstoff-Chem. **4** (1923), 276; **5** (1924), 201, 217.
[2] R. B. ANDERSON, J. FELDMAN, H. H. STORCH: Ind. Engng. Chem. **44** (1952), 2418.
[3] H. PICHLER, K. H. ZIESECKE: Brennstoff-Chem. **30** (1949), 13, 60, 81.
[4] D. R. DEWEY: Chim. et Ind. **55** (1946), 327.
[5] B. FORESTI, C. CHIUMMO: Gazz. chim. ital. **67** (1937), 408.
[6] M. DELÉPINE, A. HOREAU: Bull. Soc. chim. France (5) **4** (1937), 31.

dehyde und Ketone jedoch wirkt es als Beschleuniger der Reaktion, weil es den Übergang in die Enolform begünstigt. PATY[1] hatte am RANEY-Nickel beobachtet, daß bei zunehmender Alkalimenge erst eine Zunahme und dann eine Verminderung der Wirksamkeit auftritt und nimmt an, daß der Mechanismus der Verstärkung ein anderer sei. Es soll nämlich auf einer Auflösung des in der Legierung

Tabelle 65. *Einfluß des Kaligehalts eines Eisenkatalysators auf die Synthese von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoffverbindungen aus $CO + H_2$.* (Nach ANDERSON, SELIGMAN, SHULTZ, KELLY und ELLIOTT.)

Prozent K_2O	0,06	0,23	0,45	0,85	0,94
Temperatur °C	228	229	226	227	228
Raumgeschwindigkeit für 65 % Umsatz	28	257	352	342	245
Prozent flüssiges Produkt	49,6	69,9	72,4	71,0	76,3
Säurezahl des flüssigen Produkts	5,1	4,4	3,1	10,4	12,2

verbliebenen Aluminiums beruhen. Nun beziehen sich aber die Beobachtungen von PATY auf die Hydrierung ganz anderer Verbindungen (doppelte und dreifache Bindungen), und seine Erklärung scheint nicht für die Hydrierung von Carbonylverbindungen anwendbar. Auch hatte FORESTI[2] z. B. beobachtet, daß Alkali einen negativen Einfluß auf die Benzol-Hydrierung hat. Alles das bestätigt die Möglichkeit der Bildung von Adsorptionsschichten aus Alkali auf der Katalysatoroberfläche, die im oben erwähnten Sinne wirken.

Entsprechende Fälle einer Verstärkung durch Oberflächenadsorption von Alkali liegen auch vor in den Versuchen über die Hydrierung von β-Naphthol von ADKINS und KRSEK[3], die auf S. 462 erwähnt sind und von Phenol von ARMSTRONG und HILDITCH[4], s. S. 549. Aus ihnen geht hervor, daß der Zusatz kleiner Mengen von NaOH oder Na_2CO_3 zum Nickel eine Zunahme der Hydriergeschwindigkeit der Phenole bewirkt und in dem Sonderfall des β-Naphthols zu einer bevorzugten Hydrierung des die phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden Ringes anstatt des anderen führt.

b) Katalysatoren mit adsorbiertem flüssigem oder gasförmigem Verstärker.

Wie im vorhergehenden Fall, so gibt es auch bei adsorbierten flüssigen oder gasförmigen Verstärkern nur wenige Beispiele. Entweder weil dieser Fall auf den ersten Blick uninteressant erscheint oder weil seine Verwirklichung offenbar Schwierigkeiten macht. Adsorbierte Gas- oder Flüssigkeitsschichten auf Katalysatoroberflächen können wegen ihres Dampfdruckes im Laufe der katalysierten Reaktion leicht entfernt werden, besonders wenn diese in Gegenwart von anderen Gasen und vor allem von strömenden Gasen vor sich geht. Deshalb ist es meistens nötig, die adsorbierte Schicht laufend zu erneuern, es sei denn, die Bedingungen der Katalyse seien solche, daß die Schicht während der Katalysendauer nicht oder äußerst wenig verdampft.

---

[1] M. PATY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **220** (1945), 827.
[2] B. FORESTI: Gazz. chim. ital. **66** (1936), 455.
[3] H. ADKINS, G. KRSEK: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 412.
[4] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **102** (1922), 21.

Der erste beobachtete Fall dieser Art von Verstärkung ist die *Stimulierung von Platinschwarz* durch Adsorption von Sauerstoff. Diese Erscheinung hat zu einer langen Diskussion[1] Anlaß gegeben und ist hauptsächlich von Willstätter ins Licht gesetzt worden. Er hat beobachtet, daß Platin und Palladium, wenn sie vollständig entgast sind, keine hydrierende Wirkung haben oder doch diese Wirkung gering ist und in kurzer Zeit verschwindet. Wenn die Katalysatoren aber der Luft ausgesetzt werden, so werden sie aktiver und ihre Wirksamkeit dauerhafter. Zelinsky und Turowa-Pollak[2] haben das damit erklärt, daß der Katalysator deshalb unwirksam wird, weil ein Teil des zu hydrierenden Stoffes sich zersetzt und auf dem Katalysator Kohle abscheidet. Nach ihnen soll die Gegenwart von Sauerstoff diese Abscheidung verhindern, weil die abzuscheidende Kohle oxydiert wird. Läßt man nämlich Sauerstoff über einen unwirksam gewordenen Katalysator streichen, so beobachtet man die Entwicklung von Kohlendioxyd. Ferner werden die Katalysatoren nicht bei allen Reaktionen desaktiviert, sondern nur bei der Reduktion von ziemlich schwierig zu hydrierenden Stoffen (aromatischen, mehrkernigen usw.), die deshalb längere Zeit mit dem Katalysator in Berührung stehen müssen. Jedoch scheint diese Hypothese wenig überzeugend, weil es wenig wahrscheinlich ist, daß der adsorbierte Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff, der sich beim Fortschreiten der Reaktion allmählich abscheidet, leichter vereinigen soll, als mit Wasserstoff. Andererseits ist beobachtet worden, daß auch bei der Wasserstoffverbrennung in Abwesenheit von kohlenstoffhaltigen Verbindungen die vorherige Anwesenheit von chemisorbiertem Sauerstoff das Platin verstärkt.

Nun hat die Untersuchung durch Elektronenbeugung von Finch, Murison, Stuart und Thomson[3] an Platinschichten, die in Gegenwart von Sauerstoff niedergeschlagen waren, gezeigt, daß die für die Knallgasreaktion wirksamsten Schichten aus PtO_2 bestanden, während Schichten aus reinem Platin völlig unwirksam waren, und Schichten, die außer den Linien des PtO_2 auch solche des Platins zeigten, eine mittlere Wirksamkeit besaßen. Hiernach könnte die Verstärkung des Platinschwarzes auf der oberflächlichen Bildung von PtO_2 beruhen. Es ist ja auch anderweitig bekannt, daß Platinoxyd ein sehr guter Hydrierkatalysator ist[4].

Eine andere Erklärung dieser Erscheinungen gibt aber Käb[5]. Er hat gefunden, daß Platinschwarz, durch elektrische Zerstäubung in Wasserstoff erhalten, um so unwirksamer ist, je mehr Wasserstoff es okkludiert enthält, und sogar ganz unwirksam werden kann. Er behauptet deshalb, daß die Verstärkung durch Luftbehandlung von einer Entfernung des adsorbierten Wasserstoffs durch Verbrennen herrührt. Auch diese Hypothese scheint uns wenig wahrscheinlich, weil ja viele Hydrierungen (von Äthylen usw.) mit adsorbierten Gasschichten am Katalysator durchgeführt worden sind. Es ist zu betonen, daß Käb auch eine Desaktivierung des Platins bei Herstellung in Sauerstoffatmosphäre

---

[1] R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz: Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921), B 113. — R. Willstätter, D. Jaquet: Ber. dtsch. chem. Ges. **51** (1918), 767. — E. Waldschmidt-Leitz, F. Seitz: Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925), B 563.

[2] N. D. Zelinsky, M. B. Turowa-Pollak: Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), B 156.

[3] G. I. Finch, C. A. Murison, N. Stuart, G. P. Thomson: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **141** (1933), 414.

[4] V. Voorhees, R. Adams: J. Amer. chem. Soc. **44** (1922), 1397. — R. Adams, R. L. Shriner: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2171. — W. H. Carothers, R. Adams: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 1071.

[5] G. Käb: Z. physik. Chem. **115** (1925), 224.

beobachtet hat, ein Resultat, das dem obigen von FINCH[1] und den später zu besprechenden von ROGINSKI und Mitarbeitern entgegengesetzt wäre. Andererseits wurden die Ergebnisse von KÄB durch spätere Versuche von BREDIG und ALLOLIO[2] bestätigt. Deren Versuche beziehen sich auf Platinpulver und nicht auf Oberflächenschichten, und es kann sein, daß die verschiedene Herstellungsweise die morphologische Struktur und daher auch die Empfindlichkeit des Katalysators beeinflußt hat.

Ein sehr interessanter Fall eines Katalysators mit gasförmigem Verstärker ist die von NATTA und BACCAREDDA[3] studierte *Polymerisation* von Isobutylen

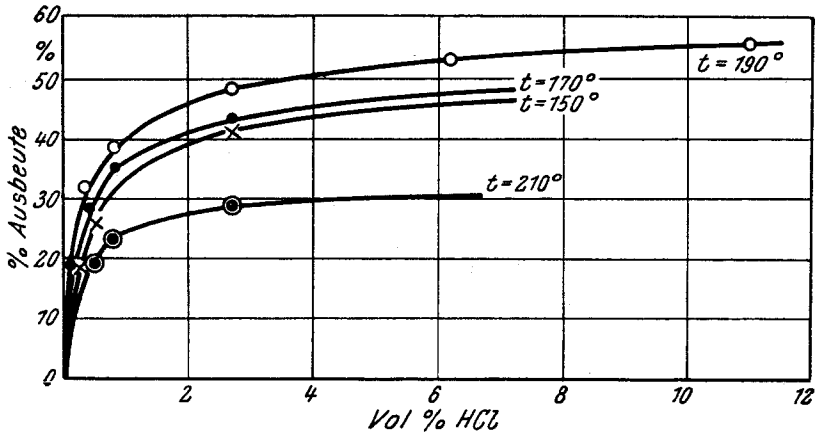


Abb. 62. Ausbeute der Isooctenbildung aus Isobutylen in Abhängigkeit vom Chlorwasserstoffgehalt des Gases. (Nach NATTA und BACCAREDDA.)

in der Gasphase an Aluminiumoxyd unter Verstärkung durch *Chlorwasserstoff* (Abb. 62). Die schwach polymerisierende und kondensierende Wirkung des Aluminiumoxyds ist uns schon bekannt. Sie kann nun in Gegenwart von Chlorwasserstoff sehr stark erhöht werden. Dieser kann auf zwei Weisen wirken: er kann sich an die Doppelbindung anlagern und so ein Alkylhalogenid bilden, dessen weitere Kondensation leichter verläuft, oder er kann am Aluminiumoxyd adsorbiert werden und diesem durch die Bildung einmolekularer Schichten die stark kondensierenden Eigenschaften des $AlCl_3$ verleihen. Da die Wirkung von Alkylchloriden viel schwächer ist als die des freien Chlorwasserstoffs, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die zweite Erklärung richtiger ist.

Man beobachtet diese Erscheinung jedoch nicht bei allen Arten von Aluminiumoxyd, sondern nur mit Produkten, die auch noch basische Aluminiumsalze enthalten, so die Tonerde, die durch Calcinieren des Hydrats von Aluminiumchlorid entsteht und etwas Oxychlorid enthält, oder die aus Aluminiumsulfat mit unterschüssigem Natriumcarbonat gefällte Tonerde, die basisches Aluminiumsulfat enthält.

Es ist interessant, daß man in diesem Prozeß auch eine selektive Polymerisation verwirklichen kann. Während Isobutylen und allgemein die verzweigten Olefine mit einem solchen Katalysator bei tiefer Temperatur (120÷200°) polymerisiert werden können, reagieren die normalen Olefine erst bei erhöhter Temperatur, um so höher, je kleiner ihr Molekulargewicht ist.

---

[1] G. I. FINCH, C. A. MURISON, N. STUART, G. P. THOMSON: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **141** (1933), 414.

[2] G. BREDIG, R. ALLOLIO: Z. physik. Chem. **126** (1927), 41.

[3] G. NATTA, M. BACCAREDDA: Atti Congr. int. Chim., X Congr., Roma **5** (1938), 970; Riv. ital. Petrolio Nr. 65 (1938), 14; Chim. e Ind. **21** (1939), 393.

Ebenso wie Chlorwasserstoff, aber in stärkerem Maße wirkt auch Bromwasserstoff und noch stärker Jodwasserstoff[1].

Natürlich sind jedoch nicht alle Erhöhungen katalytischer Wirkungen durch die gleichzeitige Anwesenheit fester und gasförmiger Verbindungen als Oberflächenverstärkung anzusehen. So kommt z. B. die Kondensation von Olefinen mit Paraffinen in Gegenwart von BF_3 und Nickel oder Wolfram, die von IPATIEFF und GROSSE[2] gefunden wurde, nach Beobachtungen derselben Autoren von der Bildung von organischen Zwischenverbindungen, die Nickel, BF_3 und Borfluorwasserstoffsäure enthalten. In ähnlicher Weise ist die von NASAROW[3] beobachtete Wirkungssteigerung des Bortrifluorids durch HgO bei der Kondensation von Glykolen oder Alkoholen und Acetalen wahrscheinlich auf die Bildung ähnlicher Zwischenverbindungen zurückzuführen.

Auch die Wirkungssteigerung durch Zusatz gasförmigen Chlorwasserstoffs bei der FRIEDEL-CRAFTS-Synthese ist kein Fall von Oberflächenverstärkung. Die Wirksamkeit des Aluminiumchlorids ist nämlich der Menge HCl, die es enthält, proportional. Nach BOSWELL und LAUGHLIN[4] können bis zu 9 cm³ HCl je Gramm $AlCl_3$ adsorbiert werden. Diese Menge läßt sich nicht durch inerte Gase entfernen, sondern nur durch Sublimation im Stickstoffstrom. Jedoch hat dann das sublimierte Aluminiumchlorid seine Wirksamkeit völlig verloren. Die Halogenwasserstoffsäuren bilden mit den Aluminiumhalogeniden Aluminiumhalogenwasserstoffsäuren: $HAlX_4$ oder HAl_2X_7. Wie HELDMAN[5] am Aluminiumbromid gezeigt hat, sind diese die eigentlichen Katalysatoren der FRIEDEL-CRAFTS-Synthese. Außerdem bildet Aluminiumchlorid, wie schon auf S. 624 betont, mit den reagierenden Stoffen in diesen lösliche Komplexe. Es kommt also nicht in Frage, hier von Adsorptionsschichten auf dem Katalysator zu reden.

Ein wirklicher Fall der Stimulierung fester Katalysatoren durch Gase, der von theoretischem Standpunkt aus interessant, aber nicht ganz aufgeklärt ist, liegt in einer Beobachtung von ROGINSKI und anderen russischen Autoren[6] vor. Sie haben ähnlich wie FINCH und seine Mitarbeiter in den oben erwähnten Versuchen[7] die hydrierende oder oxydierende katalytische Wirkung dünner Schichten verschiedener Metalle (Ni, W, Pd, Pt) untersucht, die durch Verdampfung und Kondensation auf inerten Trägern im Hochvakuum hergestellt waren. Sie beobachteten, daß diese Schichten, wenn in Gegenwart kleiner Mengen gewisser Gase (H_2, N_2, O_2 und auch Fett) gewonnen, die im Metall eingeschlossen werden, größere katalytische Wirkung haben, als wenn sie unter völliger und dauernder Entgasung der Apparatur hergestellt werden.

KÄB[8] sowie BREDIG und ALLOLIO[9] hatten schon früher bei Versuchen mit Platin, Palladium und Nickel, die in Wasserstoff oder Sauerstoff aufgedampft waren, gefunden, daß sie ganz unwirksam waren, und daß besonders die in

---

[1] M. BACCAREDDA: Unveröffentlichte Arbeit.
[2] V. N. IPATIEFF, A. V. GROSSE: J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 1617.
[3] I. N. NASAROW: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1940**, 194.
[4] M. C. BOSWELL, R. R. MCLAUGHLIN: Canad. J. Res. **1** (1929), 400.
[5] J. D. HELDMAN: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 2276; **66** (1944), 1786.
[6] K. S. ABLESOWA, S. Z. ROGINSKI: C. R. Acad. Sci. URSS **1935**, I, 487, 490; Z. physik. Chem., Abt. A **174** (1935), 449. — K. ABLESOWA, T. ZELINSKAJA: Acta physicochim. URSS **7** (1937), 127. — S. Z. ROGINSKI: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 23; J. physic. Chem. URSS **15** (1941), 1. — M. BARKOWA, I. MOCHAN: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 32. — A. RAWDEL, F. YUDIN: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 37.
[7] G. I. FINCH, C. A. MURISON, N. STUART, G. P. THOMSON: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **141** (1933), 414.
[8] G. KÄB: Z. physik. Chem. **115** (1925), 224.
[9] G. BREDIG, R. ALLOLIO: Z. physik. Chem. **126** (1927), 41.

Sauerstoff hergestellten Schichten aktiv werden konnten, wenn man sie nachher in reduzierender Atmosphäre behandelte. Wahrscheinlich haben aber diese Autoren ihre Katalysatoren unter zu hohen Drucken hergestellt (0,2÷0,5 Torr) und somit mit Mengen von Sauerstoff oder Wasserstoff, die die Oberfläche des Produkts vollständig mit Oxyd oder Hydrid bedeckten. ROGINSKI und seine Mitarbeiter arbeiten aber bei viel kleineren Drucken (10^{-5} Torr) und dosieren ihr Gas so, daß sie nur verglichen mit dem verdampften Metall sehr kleine Gasmengen einlassen. Sie erhalten so sehr wirksame verstärkte Katalysatoren. Sie führen ferner an, daß ein optimales Verhältnis zwischen Metall und adsorbiertem Gas vorliegt:

Bei der Hydrierung von Äthylen mit durch Sauerstoff stimuliertem Nickel soll die Wirksamkeit ein Maximum erreichen bei dem Atomverhältnis O : Ni = =0,4 : 100, während für Verhältnisse über 1,2 : 100 die Schichten ganz unwirksam werden. Bei der Stimulierung durch Wasserstoff liegt das Maximum bei einem Atomverhältnis H : Ni = 1 : 100 (Tabelle 66).

Beim Wolfram sollen die Maxima[1] bei folgenden Atomverhältnissen liegen:
H : W = 1 : 100
N : W = 1,2 : 100
O : W = 0,4 : 100 bis 1,2 : 100.

Die Wirksamkeit der gashaltigen Metallschichten wird durch Entgasen völlig vernichtet, kann aber durch Behandeln mit Sauerstoff wiederhergestellt werden[2].

Aus einer Untersuchung der Oberfläche solcher Katalysatoren mit Hilfe der Wasserdampfadsorption könnte man schließen, daß die gasverstärkten Schichten eine erhöhte Zahl von aktiven Zentren haben. ROGINSKI behauptet sogar[3], wie wir schon S. 437 erwähnten, daß die Katalysatoren überhaupt nur in Gegenwart von Gasen oder Verunreinigungen aktive Zentren haben können. Er behauptet jedoch auch, daß die stimulierende Wirkung der Gase mit einer Verminderung der Aktivierungsenergie und einer Veränderung der Adsorptionswärme bei zunehmender adsorbierter Gasmenge verknüpft sei.

Es ist immerhin zweifelhaft, wenigstens bei der Stimulierung durch Sauerstoff, ob es sich wirklich um echte Adsorptionsschichten, sei es auch Chemisorptionsschichten, handelt, oder um oberflächliche Metalloxyde. Die Leichtigkeit, mit der Nickel Oxyde veränderlichen Sauerstoffgehalts bildet, ist nämlich bekannt. Auch die Versuche von FINCH über die Elektronenbeugung an in Sauerstoff niedergeschlagenen Platinschichten (S. 632) machen diese letztere Vorstellung sehr wahrscheinlich. Derselbe ROGINSKI[4] spricht außer von einer Chemisorption der aktivierenden Gase auch von mit Metallatomen zusammengepackten Sauerstoffatomen.

Auch BEECK[5] hat Katalyseversuche an auf Glas durch Vakuumverdampfung niedergeschlagenen Metallfilmen ausgeführt und hat eine Zunahme der kata-

---

[1] K. SHADANOWSKAJA, V. KOROLEW, I. MOCHAN: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 26. — M. BABKOWA, I. MOCHAN: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 32. — A. RAWDEL, F. YUDIN: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 37.

[2] S. Z. ROGINSKI: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 23. — S. Z. ROGINSKI, V. S. ROZING: Ann. Leningrad State Univ., physic. Ser. **1939**, Nr. 5, 67.

[3] S. Z. ROGINSKI: J. physic. Chem. URSS **15** (1941), 1.

[4] K. ABLESOWA, S. Z. ROGINSKI, T. ZELINSKAJA: C. R. Acad. Sci. URSS **30** (1941), 29. — S. Z. ROGINSKI: J. physic. Chem. URSS **15** (1941), 1.

[5] O. BEECK, A. E. SMITH, A. WHEELER: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **177** (1940), 62. — A. E. SMITH, O. BEECK: Physic. Rev. **55** (1939), 602. — O. BEECK, A. WHEELER, A. E. SMITH: Ebenda **55** (1939), 601. — O. BEECK: Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 118. — O. BEECK, A. W. RITCHIE: Ebenda 8 (1950), 159.

lytischen Aktivität für die Äthylenhydrierung gefunden, wenn die Schichten in Anwesenheit kleiner Mengen fremder Gase (Ar, N_2) hergestellt wurden. Er gibt jedoch eine andere Deutung der Erscheinung. Nach seinen Beobachtungen mit der Elektronenbeugung sollen die mit Inertgas erhaltenen Schichten mehr

Tabelle 66. *Wirksamkeit von in Gegenwart von H_2 oder O_2 aufgedampftem Nickel bei der Äthylenhydrierung.* (Nach ABLESOWA, ROGINSKI und TSELINSKAYA.)

Mit Wasserstoff		Mit Sauerstoff	
Wirksamkeit (reziproke Halbwertzeit der Hydrierung)	Adsorbierte H_2-Molekeln pro min während der Bildung der Nickelschicht	Wirksamkeit (reziproke Halbwertzeit der Hydrierung)	Adsorbierte O_2-Molekeln pro min während der Bildung der Nickelschicht
0,03	$3{,}4 \cdot 10^{16}$	0,03	$6{,}7 \cdot 10^{15}$
0,06	5,0	0,17	8,3
0,15	6,0	0,11	9,0
0,11	6,3	0,08	12,0
0,02	8,0	0,04	20,0
0,003	49,0	0,03	28,0

oder weniger orientiert sein, indem sie eine Kristallebene der Unterlage parallel richten: Bei Nickel z. B. soll diese Ebene (110) sein, bei Eisen aber (111). Die anderen Kristallebenen sollen in allen möglichen Richtungen liegen. Diese orientierten Schichten sollen die doppelte Oberfläche haben als die nicht orientierten bei gleichem Metallgewicht je Flächeneinheit. Ihre katalytische Wirksamkeit dagegen soll zehnmal so groß sein wie die der nicht orientierten Schichten. Im Gegensatz zu den russischen Autoren findet BEECK jedoch keine Zunahme, sondern sogar eine Abnahme der katalytischen Wirksamkeit, wenn er die Schichten in Gegenwart von Sauerstoff herstellt, der mit dem Metall ein Oxyd bildet. Er hat jedoch bei höheren Drucken gearbeitet als ROGINSKI (bis zu 1 mmg), und daher wahrscheinlich mit einem Sauerstoffüberschuß.

Die Aktivierung des Nickels durch Wasserstoff ist von FREIDLIN und ZIMINOWA[1] auch am RANEY-Nickel beobachtet worden. Nach ihren Versuchen enthält der Katalysator kurz nach seiner Herstellung Wasserstoff in zwei Formen: adsorbiert und gelöst. Der adsorbierte kann durch langes Spülen mit Stickstoff entfernt werden; doch auch nach seiner vollständigen Entfernung behält der Katalysator seine ursprüngliche Wirksamkeit bei. Der gelöste Wasserstoff wird durch lange Behandlung mit ungesättigten Verbindungen (Nitrobenzol, Vinyläther) entfernt, die man nachher teilweise hydriert wiederfindet. Während dieser Entfernung vermindert sich die Wirksamkeit des Katalysators, bis sie Null wird, wenn aller Wasserstoff entfernt ist. Demnach hätte der gelöste Wasserstoff die Funktion eines Verstärkers und wäre bestimmend für die Bildung der aktiven Zentren, deren Zahl jedoch der Menge des adsorbierten Wasserstoffs proportional wäre. In einer Probe von RANEY-Nickel, die FREIDLIN und ZIMINOWA untersucht haben, war das Verhältnis adsorbierter Wasserstoff: gelöster Wasserstoff: Nickel wie 1 : 3,5 : 9. Schon früher hatte jedoch auch GRIFFIN[2] bei der Adsorption von Wasserstoff an Nickel, Kobalt und Platin zwei verschiedene Möglichkeiten der Gasfixierung angetroffen und hatte schon vermutet, daß außer der echten und

[1] L. C. FREIDLIN, N. I. ZIMINOWA: C. R. Acad. Sci. URSS **74** (1950), 955; Bull. Acad. Sci. URSS **1950**, 659; Ebenda **1951**, 145.
[2] C. W. GRIFFIN: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2957.

eigentlichen Adsorption auch noch die Möglichkeit einer Auflösung bestehe. Er hatte auch die Beobachtung gemacht, daß die Adsorption am größten ist, wenn das Metall sich in einem Zustand feiner Verteilung befindet (wie z. B. in Trägerkontakten), während die Lösung hauptsächlich bei Metallen im massiven Zustand auftritt.

Endlich ist noch die Tatsache bemerkenswert, daß als Oberflächenverstärker zuweilen Stoffe wirken können, die für gewöhnlich *Gifte* sind: Das tritt bei den Dehydrierungsversuchen von ADKINS und Mitarbeitern[1] auf, wo kleine Mengen von Schwefelverbindungen das reduzierte Nickelchromit verstärken (Optimum bei einem Teil Schwefel auf dreißig Teile reduziertes Nickel). Zu große Mengen jedoch vergiften den Katalysator. Auch ROGINSKI[2] behauptet in seiner oben erwähnten Theorie der aktiven Zentren eine aktivierende Wirkung von Giften bei kleinen Konzentrationen und findet z. B., daß Kupferchromit von kleinen Mengen Bleitetraäthyl aktiviert und von großen Mengen vergiftet wird[3]. Die maximale Wirksamkeit liegt allerdings bei verschiedenen Mengen je nach der katalysierten Reaktion. Bei der Wasserstoffperoxydspaltung liegt sie bei 3% PbO_2 und bei der Knallgasreaktion unter $160 \div 240°$ bei $0{,}03 \div 0{,}09$% PbO_2.

III. Katalysatoren auf Trägern.

Eine sehr umfangreiche Art von Mischkontakten, die wir jedoch hier getrennt behandeln wollen, sind diejenigen, die den Katalysator auf einem Träger enthalten. Wir haben schon im ersten Kapitel gesehen, daß vom geschichtlichen Standpunkt aus die ersten bekannten Mischkontakte gerade Trägerkontakte waren, z. B. das von DÖBEREINER benutzte Platin auf Kaolin.

Der Gedanke eines Trägers bedeutet eigentlich die Gegenwart einer Unterlage, auf der der eigentliche wahre Katalysator sich mehr oder weniger regelmäßig ausgebreitet befindet, zum Unterschied von den verstärkten Kontakten, wo Katalysator und Verstärker innig miteinander vermischt sind. Dieser Unterschied ist so wesentlich, daß wir zuweilen sogar verstärkte Katalysatoren ihrerseits auf Trägern haben können.

Wir können jedoch sofort zwei Arten von Trägerkontakten unterscheiden: Bei der Mehrzahl der Fälle wird der Katalysator *mechanisch* auf dem Träger niedergeschlagen. Er liegt dann in Schichten oder in Körnern oder in hinreichend großen Einkristallen vor, die mehrere Molekelschichten umfassen und durch Adhäsionskräfte am Träger hängen bleiben, oder aber, weil sie von Hohlräumen oder Rauhigkeiten der Trägeroberfläche getragen werden. In einigen Fällen hingegen ist der Katalysator am Träger *adsorbiert*, und das ruft dann besondere Erscheinungen hervor, indem oft die Wirksamkeit des Kontakts sich beträchtlich von der der massiven Katalysatorsubstanz unterscheidet. Die erstgenannten Fälle können als auf Träger aufgebrachte Katalysatoren oder einfach Trägerkatalysatoren bezeichnet werden, die zweiten als auf Trägern adsorbierte Katalysatoren. Wir werden uns an dieser Stelle nur mit der ersten Klasse befassen und die zweite einem anderen Kapitel zuweisen (s. S. 714).

---

[1] H. ADKINS, D. S. RAE, J. W. DAWIS, G. F. HAGER, K. HOYLE: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 381.

[2] S. Z. ROGINSKI: J. physic. Chem. URSS **15** (1941), 1.

[3] G. M. ZHABROVA, S. Z. ROGINSKI, E. A. FOKINA: C. R. Acad. Sci. URSS **52** (1946), 313.

a) Einfluß des Verhältnisses zwischen Katalysator und Träger.

Die Veränderlichkeit der Wirkung eines Kontakts bei Änderung des Verhältnisses zwischen Katalysator und Träger ist schon von verschiedenen Autoren untersucht worden. Insbesondere hat man versucht, allgemeine Regeln aufzustellen, jedoch scheint es, daß dieses Ziel nicht voll erreicht worden ist.

Wir haben schon auf S. 416, Abb. 1, gesehen, daß MITTASCH[1] die Wirkung eines Trägers qualitativ darstellt als eine mehr oder weniger starke Zunahme der Wirksamkeit des Hauptkontaktstoffes durch eine starke „Verdünnung" mit einem inerten Stoff. Später hat GRIFFITH[2] auf dem Gebiet der Trägerkontakte drei Fälle unterschieden (Abb. 63). Im ersten hat der Träger einfach eine verdünnende Wirkung auf den Katalysator, und die Kontaktwirkung fällt linear mit der prozentualen Abnahme des Hauptkontaktstoffes (Kurve *G*). Im zweiten Fall (Kurve *H*) hat man eine verzögerte Verdünnung in dem Sinne, daß die Kontaktwirkung bis zu einer gewissen Konzentration konstant bleibt, ehe sie bei weiterer Zunahme des Trägergehalts abnimmt. Im dritten Falle endlich (Kurve *J*) liegt eine wirkliche Zunahme der Kontaktwirkung vor, die nach GRIFFITH von einer Sinterungsverhinderung herrührt.

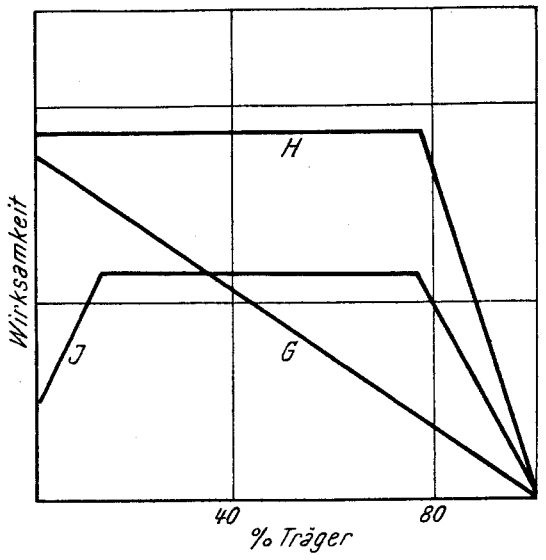


Abb. 63. Verschiedene Arten von Trägerwirkung. (Nach GRIFFITH.) *G* Normale Verdünnung, *H* verzögerte Verdünnung, *J* Sinterungsverhinderung.

Die Kurven in Abb. 63 beziehen sich auf Versuche, die alle mit demselben Kontaktvolumen gemacht wurden. GRIFFITH hat die von ihm vorgeschlagenen Kurven in verschiedenen Fällen bestätigt gefunden. So hat er z. B. bei der Dehydrierung des Dekalins beobachtet, daß Titandioxyd auf Magnesiumoxyd eine Kurve vom Typ *G* gibt, d. h. der Träger eine unmittelbare verdünnende Wirkung hat. Chromoxyd auf Magnesiumoxyd gibt aber eine Kurve vom Typ *H*, also verzögerte Verdünnung, und endlich Kupferoxyd wieder auf Magnesiumoxyd gibt eine Kurve vom Typ *J* mit anfänglicher Verstärkung und verzögerter Verdünnung[3]. Jedoch hat GRIFFITH selbst, obgleich er noch viele andere Beispiele studiert hat, keine Angaben gemacht, in welchen Fällen die eine oder die andere dieser Kurven auftritt und an welche Grunderscheinungen sie geknüpft ist.

Andererseits ist der Gang dieser Kurven eine Funktion verschiedener Faktoren und vor allem der Art, mit der der Katalysator *hergestellt* ist. Man sieht das sehr schön an den Versuchen von SABALITSCHKA und ZIMMERMANN[4], von denen wir später sprechen werden und die in Tabelle 69 angeführt sind. Zum Beispiel zeigen Katalysatoren, die durch Tränken von Blutkohle mit $PdCl_2$ und Wasserstoffreduktion gewonnen werden, den Fall der Aktivierung und späteren Verdünnung, andere, bei denen man das aus $PdCl_2$ erhaltene Palladium nachträglich der Blutkohle beigemengt hat, gehören zu dem Typ der unmittelbaren Verdünnung.

---

[1] A. MITTASCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 13.
[2] R. H. GRIFFITH: The Mechanism of Contact Catalysis, S. 66. London: Oxford University Press, 1936.
[3] R. H. GRIFFITH: Trans. Faraday Soc. **33** (1937), 412.
[4] TH. SABALITSCHKA, K. ZIMMERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 375.

Auch die Art der katalysierten Reaktion hat fernerhin einen Einfluß auf diese Kurven. GRIFFITH[1] selbst hat beobachtet, daß Chromoxyd auf Magnesiumoxyd bei der Dehydrierung von Dekalin und von Dekan eine Kurve mit verzögerter Verdünnung gibt, beim Arbeiten mit kleineren Molekeln wie etwa Hexan hingegen eine Kurve mit unmittelbarer Verdünnung. Ebenso finden RUBINSTEIN und Mitarbeiter[2] bei der Hydrierung von Benzol und der Dehydrierung von Cyclohexan mit Platin auf Kohle, daß für die erste Reaktion die Kontaktwirkung in dem Gebiet $4 \div 1\,\%$ Pt konstant bleibt, in dem Gebiet $1 \div 0{,}1\,\%$ langsam fällt, während für die zweite Reaktion die Wirksamkeit in dem ganzen Gebiet $4 \div 0{,}25\,\%$ Pt konstant ist und dann scharf abfällt. TSUTSUMI[3] hat zwar in ihrem Gang von den GRIFFITHschen abweichende Kurven erhalten, hat aber mit auf Kieselgur niedergeschlagenen Katalysatoren verschiedene Maxima je nach der betrachteten Reaktion erhalten. Zum Beispiel ist für Nickel bei der Kohlenwasserstoffsynthese die beste Zusammensetzung Kieselgur zu Nickel = 1 : 2, für die Benzolhydrierung aber zwischen 5 : 1 und 10 : 1.

Wir werden jedoch später bei den verschiedenen Trägerarten die bisher untersuchten verschiedenen Fälle der Kurven der Wirksamkeit gegen die Zusammensetzung noch einmal prüfen müssen.

b) Einfluß der Art des Trägers und der Herstellungsweise.

Häufig hängt die Wirksamkeit eines Trägerkontakts sehr stark von der Art des Trägers ab. Jedoch ist es nicht möglich, etwa eine Reihenfolge sämtlicher Träger aufzustellen, weil die Wirksamkeitsverhältnisse sich je nach der katalysierten Reaktion und nach dem niedergeschlagenen Katalysator ändern können.

ROSENMUND und LANGER[4] haben bei der Hydrierung von Zimtsäure mit Trägerpalladium beobachtet, daß die Wirksamkeit eines Katalysators stark von der Art des verwendeten Trägers abhängt und in folgender Reihenfolge ansteigt: reine Kieselgur, Knochenkohle, rohe Kieselgur, Bimsstein, Bariumsulfat, Blutkohle. Der aus Blutkohle gemachte Katalysator soll neunmal wirksamer sein als der aus reiner Kieselgur. Auch die Giftfestigkeit wächst in der genannten Reihenfolge (Tabelle 67).

Tabelle 67. *Einfluß des Trägers auf die Hydrierung von Zimtsäure mit Palladium.* (Nach ROSENMUND und LANGER.)

Träger	cm³ Wasserstoffverbrauch pro min		
	Katalysator rein	Katalysator vergiftet mit As_2O_3	Katalysator vergiftet mit CO
Gereinigte Kieselgur	0,70	0,00	0,25
Knochenkohle	1,25	0,43	1,00
Technische Kieselgur	1,90	0,00	0,80
Bimsstein	2,05	0,40	1,65
Bariumsulfat	2,30	0,23	0,45
Blutkohle	6,20	4,25	5,45

[1] R. H. GRIFFITH: Trans. Faraday Soc. **33** (1937), 412.
[2] A. M. RUBINSTEIN, C. M. MINATSCHEW, N. I. SCHUIKIN: C. R. Acad. Sci. URSS **62** (1948), 497; **67** (1949), 287.
[3] S. TSUTSUMI: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 335, 352.
[4] K. W. ROSENMUND, G. LANGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2262.

Ähnliche Resultate erzielten SABALITSCHKA und MOSES[1] für die Hydrierung von Maleinsäure, Fumarsäure und zimtsaurem Natrium, immer mit Trägerpalladium. Sie geben folgende Reihe steigender Wirksamkeit: Kieselgur, Bariumsulfat, Knochenkohle, Buchenkohle, Schwammkohle, Blutkohle. Allerdings hängt die Wirksamkeit auch von der Darstellungsweise ab: die durch Fällung des Oxyduls erhaltenen Kontakte sind wirksamer als die aus dem Chlorid gewonnenen.

Dieser Einfluß des Trägers hängt jedoch, wie schon gesagt, noch von der Art der auszuführenden Reaktion und des aufzutragenden Katalysators ab. So fanden KAILAN und STÜBER[2] bei der Fetthärtung mit Trägernickel, daß der beste Träger Kieselgur ist, und dann der Reihe nach folgen: Al_2O_3, Ce_2O_3, Talk, Lindenkohle und Tierkohle (Tabelle 68). Gewöhnlich ist Trägernickel besser als trägerfreies und erlaubt bis zu einem gewissen Grade sogar eine Hydrierung bei Zimmertemperatur[3]; UYENO[4] findet allerdings für dieselbe Reaktion keine wesentlichen Unterschiede, wenn als Träger des Nickels Kieselgur, Tonerde, aktivierte Bleicherde, Talk oder dergleichen verwendet werden.

Bei der Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Nickel oder Kobalt hat AKHMEDLI[5] gefunden, daß Cr_2O_3 besser ist als Al_2O_3 und dieses wieder besser als Asbest. PINES, OLBERG und IPATIEFF[6] finden bei der Dehydrierung von Pinan an Platin, daß Tonerde und Kohle besser sind als Asbest.

Man könnte die Beispiele vervielfachen, jedoch ist es nicht möglich, aus den bisher bekannten Erfahrungen Schlüsse allgemeiner Geltung zu ziehen. Immerhin scheint es, daß die Tendenz des Trägers, den Hauptkatalysator zu dispergieren, großen Einfluß hat. Von dieser Tendenz werden wir später noch sprechen, zumal sie von verschiedenen Autoren[7] in den Vordergrund gestellt wird. Außerdem hat die Darstellungsmethode des Trägers und die Methode der Auftragung des Katalysators auf den Träger große Wichtigkeit, und das ist ein Punkt, zu dem hier keine genauen Angaben gemacht werden können. Wir werden auch im folgenden die Methoden der Herstellung der einzelnen Kontakte mehr im einzelnen betrachten müssen. Jedoch gibt es einige *allgemeine* Methoden, die schon jetzt hervorgehoben werden können.

Tabelle 68. *Einfluß des Trägers auf die Ölhydrierung mit Nickel bei 180° und Atmosphärendruck.* (Nach KAILAN und STÜBER.)

Träger	Geschwindigkeitskonstante × 10^5
Tierkohle	51
Lindenkohle	73
Talk	90
Ce_2O_3	132
Al_2O_3	287
Kieselgur	391

Die Auftragung des Katalysators auf den Träger kann nach verschiedenen Arten vor sich gehen. Manchmal *tränkt* man den Träger mit einer Lösung, die nach Eintrocknen und Erhitzen den Katalysator liefert, z. B. mit einer Lösung von Ammoniumvanadat, die beim Erhitzen Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 hinterläßt, oder einer ammoniakalischen Lösung von $Cu(OH)_2$, die CuO zurückläßt.

Häufiger jedoch fällt man auf dem Träger den Katalysator aus oder doch

[1] TH. SABALITSCHKA, W. MOSES: Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 786.
[2] A. KAILAN, O. STÜBER: Mh. Chem. **62** (1933), 90.
[3] C. KELBER: Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916), 55.
[4] S. UYENO: J. Soc. chem. Ind. Japan **63** (1942), 976B.
[5] M. K. AKHMEDLI: J. allg. Chem. URSS **17** (1947), 224; **19** (1949), 462.
[6] H. PINES, R. C. OLBERG, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 533.
[7] S. UYENO: J. Soc. chem. Ind. Japan **63** (1942), 976B. — H. E. RIES, M. F. L. JOHNSON, J. S. MELIK: J. physic. Colloid Chem. **53** (1949), 638. — R. P. EISCHENS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 1590, 2698; **70** (1948), 2271.

eine Verbindung, die dann durch Erhitzen, Reduktion oder dergleichen den Katalysator ergibt. Zum Beispiel wird Nickel auf Diatomeenerde so dargestellt, daß man basisches Nickelcarbonat auf Kieselgur fällt und dann reduziert.

Manchmal führt man die Fällung des Katalysators auf dem Träger auch aus einer kolloidalen Lösung aus, manchmal sogar durch Sublimation.

Jede dieser Methoden hat natürlich ihre Vorteile und ihre Nachteile, und man kann nicht sagen, daß irgendeine Methode in allen Fällen den wirksamsten Katalysator gäbe. So haben z. B. SABALITSCHKA und ZIMMERMANN[1] bei der Fumarsäurehydrierung mit Palladium beobachtet, daß durch Reduktion von auf Bariumsulfat oder Tierkohle niedergeschlagenen Palladiumverbindungen erhaltene Kontakte wirksamer waren als solche, die durch Mischen feiner Palladiumsuspensionen mit diesen Trägern dargestellt wurden (s. Tabelle 69).

Tabelle 69. *Wirksamkeit von Palladium auf Träger in Abhängigkeit von dem Verhältnis Pd : Träger und von der Herstellungsmethode.* (Nach SABALITSCHKA und ZIMMERMANN.)

Träger	Wirksamkeit=1000/Halbwertszeit der Hydrierung					
	g Träger/g Pd					
	0	2,5	5	10	20	40
Blutkohle .....a)	11,1	14,0	19,6	16,7	8,7	4,4
Blutkohle .....b)	11,1	3,5	0,3	0,2	—	—
Zuckerkohle .....b)	11,1	7,0	7,0	6,5	5,4	3,7
Bariumsulfat .....a)	11,1	10,4	10,4	11,1	16,1	14,1
Bariumsulfat .....b)	11,1	7,4	5,7	3,7	3,7	3,7

a) Hergestellt durch Reduktion von am Träger adsorbiertem $PdCl_2$.
b) Hergestellt durch Beimischung von durch Reduktion von $PdCl_2$ erhaltenem Palladium zum Träger.

c) Mechanische Wirkung des Trägers.

Es ist eine sehr bezeichnende Erscheinung, daß die heute am häufigsten als Träger benutzten Stoffe solche mit hohem Adsorptionsvermögen sind (Kohle, Kieselgel, Kieselgur usw.). Sie sind allerdings nicht die ersten Träger gewesen, sondern dies waren Kaolin, Bimsstein, Asbest, Glas, keramische Stoffe, alles Substanzen von relativ geringer Oberflächenwirkung. Ihre Wirkung war nur die, den Katalysator zu verteilen und zu tragen.

Tatsächlich ist dies eines der ersten Ziele bei der Verwendung von Trägern: den Katalysator in einem größeren Volumen zu *verteilen* und so die Berührung der reagierenden Molekeln mit seiner Oberfläche zu erleichtern. Es handelt sich also um eine rein mechanische Funktion.

Dies ist besonders nützlich, wenn der Katalysator ein kostspieliger Stoff ist, den man so besser ausnutzen kann. Zum Beispiel ist es in den letzten Jahrzehnten gelungen, durch Benutzung geeigneter Träger bei der Herstellung von Oleum die Platinmenge von 1,24 kg pro Tonne Schwefelsäure und Tag auf 0,35 kg pro Tonne und Tag unter erheblicher Senkung der Anlagekosten herabzudrücken.

Eine andere günstige mechanische Wirkung ist die Steigerung der Widerstandsfähigkeit und Festigkeit des Kontakts. Einige Katalysatoren (z. B. feinverteilte Metalle) würden in Form von sehr feinen Pulvern für Gaskatalysen

[1] TH. SABALITSCHKA, K. ZIMMERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 375.

unbrauchbar sein, weil sie von dem Gasstrom mitgerissen würden oder aber sonst starke Druckverluste in dem Gaskreislauf hervorbringen würden. Die Anwendung eines Trägers erlaubt es, solche Katalysatoren in feiner Verteilung auf einer mechanisch festen und porösen Masse von gewünschter Form festzulegen, so daß sie in geeigneter Weise in dem Katalysenraum angebracht werden können. Man wähle diese Form so, daß sie keinen hohen Strömungswiderstand auf die Gase ausübt und eine gleichmäßige Verteilung des Gasstromes über den ganzen Katalysator erlaubt.

In vielen Fällen hat der Träger auch die Funktion, die Reaktionswärme abzuleiten und bildet so ein *thermisches Steuerorgan* und verhindert, daß die Katalysatortemperatur lokal allzu hoch steigt. Eine Vermehrung des Katalysatorvolumens begünstigt auch die Ableitung der Reaktionswärme nach außen. Dies bringt bei Reaktionen mit starker Wärmetönung und besonders in Fällen eines Gleichgewichts erhebliche Vorteile und begünstigt die Vollständigkeit des Umsatzes.

Eine dritte, mit dem Vorhergehenden zusammenhängende mechanische Wirkung der Träger besteht darin, die *Schrumpfung zu verhindern*, die gewisse Katalysatoren in der ersten Periode des Gebrauchs erleiden (durch Verlust von Wasser oder anderen flüchtigen Bestandteilen), und so das Kontaktvolumen und damit die Raumgeschwindigkeit unverändert zu erhalten. Dies ist von Griffith[1] an Katalysatoren aus Cr_2O_3 gut erläutert worden.

Dieser mechanischen Wirkung, die offensichtlich die katalytische Wirksamkeit nicht ändert, sondern nur die Berührung zwischen Reaktionsstoffen und Katalysatoren erleichtert, überlagern sich andere Wirkungen, die die Wirksamkeit des Katalysators ändern, ihn stabiler machen, seine Aktivierungsenergie verschieben usw.

d) Struktur der Katalysatoren auf den Trägern — sinterverhindernde und aktivierende Effekte.

Außer der mechanischen Trägerwirkung übt der Träger auf den Katalysator eine ganz klare dispergierende Wirkung aus. Auf der Oberfläche eines Trägerkontakts befindet sich der Hauptkontaktstoff in sehr feiner Verteilung. Außerdem isolieren die oberflächlichen Unregelmäßigkeiten des Trägers leicht die verschiedenen Partikeln des Katalysators voneinander und erhalten so die feine Verteilung aufrecht. Von diesem Standpunkt aus erleichtert ein Träger die Zunahme der aktiven Zentren des Katalysators und stabilisiert die schon gebildeten Zentren gegen die Sinterung, so daß er eine gewisse Analogie mit Verstärkern aufweist. Es ist das eine Trägerwirkung, die wenig studiert worden ist, aber sicher grundsätzliche Bedeutung hat. Der Träger wirkt also *schützend* im selben Sinne wie ein Schutzkolloid, indem er die einzelnen kleinsten Kristallkörner des Katalysators voneinander trennt. Dies erklärt die weite industrielle Verbreitung von Trägerkatalysatoren (V_2O_5 auf Kieselgel, Ni auf Kieselgur usw.), die ihre Wirksamkeit jahrelang unverändert erhalten.

Diese Struktur der Katalysatoren auf Trägern und die daraus folgende sinterungsverhindernde Wirkung ist entweder mit dem Elektronenmikroskop[2]

---

[1] R. H. Griffith: The Mechanism of Contact Catalysis, S. 131-132. London: Oxford University Press, 1936.

[2] D. Beischer, M. v. Ardenne: Z. angew. Chem. **53** (1940), 103. — T. Schoon, E. Beger: Z. physik. Chem., Abt. A **189** (1941), 171. — J. Turkevich: J. chem. Physics **13** (1945), 235. — A. B. Schechter, A. I. Jetscheisstowa, I. I. Tretyakow: C. R. Acad. Sci. URSS **68** (1949), 1069. — J. T. McCartney, B. Seligman, W. K. Hall, R. B. Anderson: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 505; usw.

oder mit Röntgenstrahlen oder auch durch katalytische und Adsorptionsversuche sichergestellt worden.

Schon KELBER[1] und später ARMSTRONG und HILDITCH[2] hatten beobachtet, daß Nickel, durch Reduktion seines Oxyds bei 300° erhalten, eine mäßige katalytische Wirkung hat, daß es bei 450÷500° reduziert seine Wirksamkeit fast völlig verliert, daß es aber auf Kieselgur aufgetragen auch noch nach Reduktion bei 500° eine erhöhte katalytische Wirksamkeit zeigt.

Ähnlich hatten SCHENCK und KURZEN[3] beobachtet, daß die Sauerstofftension des PdO bei gegebener Temperatur sich vermindert, wenn dieses Oxyd auf Kieselgel oder Tonerde niedergeschlagen wird, wegen der großen Dispersion, die das Oxyd dann annimmt. Durch abwechselnden Ab- und Aufbau des PdO kann man es langsam dahin bringen, eine gewisse Menge des Oxyds zu sintern und dabei die Sauerstofftension zu erhöhen; in den SCHENCKschen Versuchen blieb jedoch auch dann noch ein Viertel des niedergeschlagenen Oxyds fein verteilt und ungesintert.

Die interessantesten Versuche über den Dispergierungs- und Antisinterungseffekt des Trägers sind die von RIES und Mitarbeitern[4] über die Ausmessung der Oberfläche durch die Gasadsorption. Der Vergleich zwischen trägerfreien und Trägerkatalysatoren hat unwiderruflich gezeigt, daß die letzteren viel disperser sind als die ersteren. Zum Beispiel geht das aus dem folgenden Vergleich mit einem Krackkatalysator hervor:

Katalysator ohne Träger:	Oberfläche	53,2 m^2/g
Träger: Diatomeenerde:	Oberfläche	20,7 m^2/g
Katalysator auf Träger:	Oberfläche	119,8 m^2/g

Entsprechend hat die Messung der Oberfläche von thermisch behandelten Katalysatoren die sinterungsverhindernde Wirkung des Trägers aufgezeigt: ein Katalysator ohne Träger verlor durch einige Zeit Erwärmen auf 500° 60 % seiner Oberfläche, während ein Katalysator auf Diatomeenerde als Träger nach 33 Stunden bei 400° 5 % und nach 6 Stunden bei 600° 26,5 % verlor. Man beachte dabei, daß ja auch der Träger durch Erhitzen seine eigene Oberfläche verkleinert (39 % nach 6 Stunden bei 650°).

Ferner hat RIES[5] sehr interessante Ergebnisse erhalten, als er die Untersuchungen auf verschiedene Träger erstreckte und die Kurven der Adsorption und Desorption sowie die Adsorption von kleinen (N_2) und großen Molekeln (Stearinsäure) verglich. Er konnte auf diese Weise feststellen, daß je nach dem Träger verschiedene Grade und Arten der Dispersität des Katalysators auftreten können. So zeigte z. B. Kobaltoxyd auf Kieselgur und auf Silikagel einen großen Unterschied in der Oberflächenentwicklung, je nachdem, ob man die Messung mit Stickstoff oder mit Stearinsäure durchführte. Auf TiO_2 oder Tonerde als Träger war dagegen der Unterschied viel geringer (Tabelle 70). Dies würde bedeuten, daß man auf den beiden erstgenannten Trägern eine Struktur mit sehr zahlreichen, aber kleinen Poren hat, während auf den beiden anderen die Porosität kleiner sein müßte.

Der Strukturunterschied des Katalysators je nach dem Träger wurde auch

---

[1] O. KELBER: Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916), 55, 1868.

[2] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **96** (1921), 490.

[3] R. SCHENCK, F. KURZEN: Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 97.

[4] H. E. RIES, R. A. VAN NOSTRAND, J. W. TEER: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 310. — H. E. RIES, M. F. L. JOHNSON, J. S. MELIK: J. chem. Physics **14** (1946), 465.

[5] H. E. RIES, M. F. L. JOHNSON, J. S. MELIK: J. chem. Physics **14** (1946), 465. — H. E. RIES, M. F. L. JOHNSON, J. S. MELIK: J. physic. Colloid Chem. **53** (1949), 638.

von EISCHENS und SELWOOD[1] bestätigt, die mit Röntgenstrahlen ein auf α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 und auf Böhmit niedergeschlagenes Chromoxyd untersuchten. Die Interferenzen des Cr_2O_3 treten nicht in Erscheinung, solange dieses Oxyd in geringer Menge zugegen ist, sondern erst, wenn es 10 % auf α-Al_2O_3, bzw. 26 % auf Böhmit oder 32 % auf γ-Al_2O_3 erreicht. Das würde bedeuten, daß auf dem letztgenannten Träger der Dispersitätsgrad größer ist als auf den anderen. Von SELWOOD und Mitarbeitern[2] wurden auch interessante Schlüsse auf die Struktur des auf dem Träger befindlichen Katalysators gezogen. Dieser Forscher konnte aus Messungen des *magnetischen* Verhaltens gewisser Kontakte ableiten, daß der Katalysator in Form von kleinen isolierten *Kristallen* vorliegt, in Übereinstimmung mit röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Beobachtungen. Wir werden auf diese später (Kap. III A 4, S. 697) bei den Katalysatoren auf Tonerde zurückkommen, weil das der von SELWOOD am meisten studierte Träger ist.

Tabelle 70. *Oberflächenentwicklung eines Katalysators aus CoO auf verschiedenen Trägern.* (Nach RIES und Mitarbeitern.)

Katalysator	Prozent Träger	Oberfläche gemessen durch Adsorption von:			
		Stickstoff m^2/g		Stearinsäure m^2/g	
		CoO + Träger	CoO allein	CoO + Träger	CoO allein
CoO, trägerfrei	0	91	91	93	93
dito, auf Kieselgur	45,6	267	471	47	85
dito, auf Silikagel	43,0	420	126	47	65
dito, auf TiO_2	45,1	79	135	43	71
dito, auf Al_2O_3	49,2	176	210	72	74
Kieselgur	—	23	—	2,3	—
Silikagel	—	809	—	22	—
TiO_2	—	10	—	7,7	—
Al_2O_3	—	141	—	70	—

Diese Dispersitätsunterschiede von Katalysatoren auf verschiedenen Trägern lassen natürlich entsprechende Unterschiede der katalytischen Wirksamkeit voraussehen. Dies ist zwar von den oben erwähnten Autoren nicht geprüft worden, wurde jedoch schon von SABALITSCHKA und MOSES[3] bei der Hydrierung von Fumarsäure und Maleinsäure an verschiedenen Palladiumkatalysatoren aufgezeigt. Wie man aus Abb. 64 ersieht, laufen katalytische Wirksamkeit der Kontakte und Adsorptionsvermögen der Träger einander fast parallel. Aus diesen und anderen Beobachtungen haben schon die genannten Autoren geschlossen, daß die höhere Wirksamkeit der besten Katalysatoren daher kommt, daß die poröseren und deshalb besser adsorbierenden Träger eine feinere Verteilung des Palladiums bewirken.

Außer der sinterverhindernden Wirkung übt also der Träger auch eine verstärkende Wirkung aus, wie wir schon betont haben, indem er die Zahl der

[1] R. P. EISCHENS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 1590, 2698; **70** (1948), 2271.
[2] F. N. HILL, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 2522. — R. P. EISCHENS, P.W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 1590, 2698; **70** (1948), 2271.
[3] TH. SABALITSCHKA, W. MOSES: Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 786.

aktiven Zentren beachtlich erhöht. Es ist möglich, daß diese Verstärkerwirkung nicht nur strukturell, sondern auch synergetisch ist, entsprechend dem, was wir schon an verstärkten Katalysatoren gesehen haben. Im großen und ganzen jedoch scheint es, daß die strukturelle Verstärkung bei unveränderter Aktivierungs-

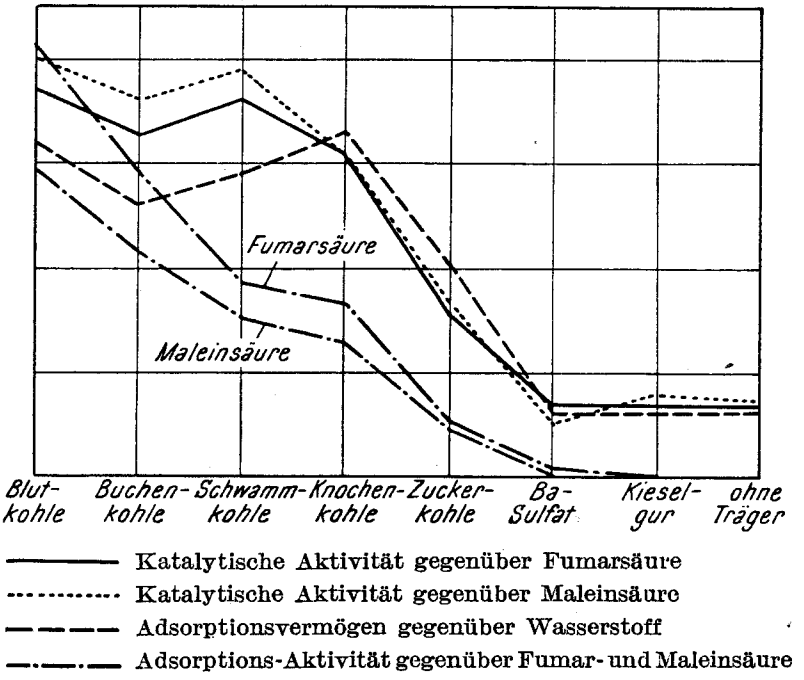


Abb. 64. Katalytische Wirksamkeit und Adsorptionsvermögen von Trägerkontakten. (Nach SABALITSCHKA und MOSES.)

energie bei weitem der häufigere Fall ist. Das bestätigt sich z. B. an den klassischen Versuchen von ZELINSKY und BALANDIN[1] über die Dehydrierung cyclischer Verbindungen mit Platinkohle und Platinasbest: die Aktivierungsenergie ist überall dieselbe, während die Aktivität für die beiden Kontakte merklich verschieden ist (Tabelle 71).

Tabelle 71. *Dehydrierung cyclischer Verbindungen.* (Nach ZELINSKY und BALANDIN.) Werte der Aktivierungsenergie q und der Aktivität B in der ARRHENIUSschen Gleichung $K = B \cdot \exp(-q/RT)$.

Substrat	Platinasbest		Platinkohle	
	q	B	q	B
Dekahydronaphthalin	18990	$2{,}203 \cdot 10^{10}$	18890	$7{,}128 \cdot 10^{10}$
Cyclohexanol	18040	$1{,}122 \cdot 10^{9}$	18040	$1{,}12 \cdot 10^{9}$
Piperidin	19930	$5{,}00 \cdot 10^{6}$	—	—
Mittelwert	18990		18460	

e) Erscheinungen an der Grenzfläche zwischen Katalysator und Träger.

Bestimmte Kontakterscheinungen zeigen sich an der Grenzfläche zwischen Katalysator und Träger, also dort, wo die beiden Phasen sich gegenseitig beeinflussen können. Da der Träger gewöhnlich ein Stoff mit einer an der Oberfläche

[1] N. D. ZELINSKY, A. A. BALANDIN: Z. physik. Chem., Abt. A **126** (1929), 267.

aktiven Wirkung ist, kann er diese Wirkung an der Oberfläche des auf ihm niedergeschlagenen Katalysators ausüben und der Kontaktzone Eigenschaften aufprägen, die der massive Katalysator nicht besitzt.

Baly[1] hat zuerst die Änderung des oberflächenelektrischen Zustands eines auf einem anderen niedergeschlagenen Stoffes gezeigt. Er maß die Adsorption von $Al(OH)_3$ auf mit Salzsäure gewaschener Kieselerde. Bei der Verfolgung des Oberflächenpotentials durch Kataphorese beobachtete er bei zunehmender adsorbierter Menge drei Phasen (Abb. 65). Zuerst nimmt das Oberflächenpotential mit der adsorbierten Menge linear zu bis zu einem Maximum von 75,4 mV bei 0,0049 Mol $Al(OH)_3$/100 g Kieselerde. Bei größeren adsorbierten Mengen sinkt das Potential und erreicht schließlich einen konstanten Grenzwert von 62 mV. Am Potentialmaximum ist gerade eine einmolekulare Schicht von $Al(OH)_3$ an der Kieselerde adsorbiert. Die Bindung einer zweiten Schicht ist ohne Einfluß und das Grenzflächenpotential bleibt gleich dem des nicht gebundenen $Al(OH)_3$.

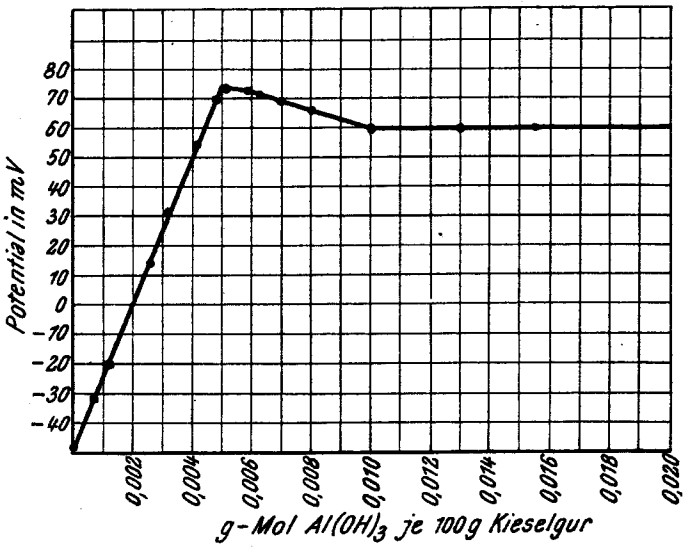


Abb. 65. Veränderung des Oberflächenpotentials von Kieselgur durch Beladung von Aluminiumhydroxyd. (Nach Baly.)

Noch klarere Erscheinungen in der Kontaktzone zwischen Träger und Katalysator wurden von Selwood[2] beobachtet und als „*Valenzinduktion*" bezeichnet. Auf Grund der magnetischen Untersuchung und der chemischen Analyse von dünnen Schichten von Oxyden auf Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd oder Rutil wurde gefunden, daß ein niedergeschlagenes Oxyd eines Übergangmetalles in der Kontaktzone sich so ändert, daß das Metall die Wertigkeit des Trägermetalls annimmt. Zum Beispiel findet man beim Eisenoxyd auf Rutil, daß in den ersten Schichten das Eisen vierwertig ist[3]. Das Manganoxyd, das man durch Zersetzen von Nitrat bei tiefen Temperaturen auf Tonerde niederschlägt, entspricht, obgleich es an sich MnO_2 ist, in den dem Träger anliegenden Schichten der Formel Mn_2O_3. Auf Rutil hingegen verbleibt es in der MnO_2-Form[4]. Nickeloxyd hat, auf Magnesiumoxyd niedergeschlagen, die Formel NiO, nimmt jedoch die Formel Ni_2O_3 in der Berührungszone an, wenn es auf Al_2O_3 niedergeschlagen ist[5].

Sicherlich haben solche Erscheinungen in der Grenzfläche Katalysator—Träger einen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit des ganzen Katalysators. Dies zeigen denn auch Versuche von Adadurow und seinen Mitarbeitern[6]. Auf Grund einer Versuchsreihe mit Trägerkatalysatoren zeigt Adadurow, daß der Träger nicht einfach als ein indifferentes Gerüst für einen Katalysator ange-

[1] E. C. C. Baly: J. Soc. chem. Ind. **55** (1936), 9 T. — E. C. C. Baly, W. P. Pepper, C. E. Vernon: Trans. Faraday Soc. **35** (1939), 1165.

[2] P. W. Selwood: Bull. Soc. chim. France **1949**. D 167; Intern. Conf. on Surface Reaction 1948, 49. — R. B. Spooner, P. W. Selwood: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 2184.

[3] P. W. Selwood, M. Ellis, K. Wethington: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 2181.

[4] P. W. Selwood, T. E. Moore, M. Ellis, K. Wethington: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 693.

[5] F. N. Hill, P. W. Selwood: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 2522.

[6] I. J. Adadurow: J. physic. Chem. URSS **6** (1935), 206.

sehen werden darf, weil er die Molekeln des Katalysators *deformiert und polarisiert* und somit in ihren Eigenschaften verändert. Die deformierende Wirkung ist um so größer, je kleiner der Atomradius und je höher die Wertigkeit der Trägeratome ist. Dagegen ist die Deformierbarkeit des Katalysators um so größer, je größer sein Atomradius und je kleiner seine positive Ladung ist.

Natürlich äußert sich diese deformierende Wirkung nur in den Teilen des Katalysators, die mit dem Träger in Berührung stehen und nicht in größerer Entfernung. Sie kann aber in solchen Phasengrenzen die Quelle ganz besonderer Eigenschaften werden.

Besonders ADADUROW[1] behauptet, daß diese Wirkung von Einfluß auf das Zusammenbacken des Katalysators und damit auf seine Sinterbeständigkeit sein könne. Eine Zunahme der Wechselwirkung zwischen den Feldern des Trägers und des Katalysators führe zu einer Verminderung des Backvermögens des Katalysators.

Ferner wirkt die Deformation auf die Aktivität und die Aktivierungsenergie des Katalysators. Studien der Alkoholdehydratisierung zu Äthylen an verschiedenen Mengen von Al_2O_3 auf Holzkohle[2] haben gezeigt, daß die Anbringung des katalysierenden Stoffes auf einen Träger eine Verzerrung des Feldes seiner aktiven Zentren und eine Änderung des Potentials (und damit auch der Aktivierungsenergie) hervorbringt. Diese Verzerrung wird um so größer sein, je kleiner die Katalysatormenge auf dem Träger ist. Je größer aber die Verzerrung, desto größer ist auch der Unterschied in der Aktivierungsenergie zwischen dem Trägerkontakt und dem reinen Katalysator. Jedoch sind die Veränderungen diskontinuierlich, und die beobachteten Sprünge könnten verschiedenen Energieniveaus entsprechen, die die Katalysatormolekeln in verschiedenen Zuständen besitzen.

Die induzierte Deformation des Katalysators durch den Träger kann auch auf die Adsorptionseigenschaften des letzteren wirken, indem sie etwa die Adsorption lähmen oder ihn mehr oder weniger giftempfindlich machen kann.

Das eigenartigste Kennzeichen ist jedoch das, daß manchmal die katalytische Wirkung des Katalysators aufgehoben oder vollständig verändert werden kann, indem sie eine ganz andere Richtung nimmt, und zwar besonders, wenn der Katalysator leicht deformierbare Kationen enthält. So haben ADADUROW und KRAINI[3] beobachtet, daß die spezifisch dehydrierende Wirkung von Zinkoxyd auf Alkohol (Aldehydbildung) sich in eine dehydratisierende (Äthylenbildung) verwandelt, wenn das Oxyd auf Birkenkohle aufgetragen ist. Natürlich ist diese Veränderung nicht vollständig, denn die Schicht des Katalysators auf dem Träger ist nicht einheitlich, und neben dünnen Schichten des Katalysators gibt es auch noch größere Kristalle mit Aktivzentren, die zu weit vom Träger entfernt liegen, als daß dieser ihr Feld deformieren könnte. Man beobachtet sogar bei verschiedenen Temperaturen zwei Wirkungsmaxima, eines für die Dehydratisierung und eines für die Dehydrierung.

Ein anderer solcher Fall scheint die Zersetzung der Ameisensäure an reinem oder auf Birkenkohle niedergeschlagenem Bleioxyd PbO zu sein[4]. Die dehydrierende katalytische Wirkung (Spaltung in $CO_2 + H_2$) des PbO soll auf Birkenkohle sich in eine dehydratisierende (Spaltung in $CO + H_2O$) verwandeln. Bei diesen Versuchen ist zu beachten, daß Birkenkohle selbst eine dehydrierende Wirkung hat und daß daher die Änderung der Wirkung des Katalysators, wenn

[1] I. J. ADADUROW, N. A. PROSOROWSKI: J. physic. Chem. URSS **12** (1938), 445.
[2] I. J. ADADUROW, P. J. KRAINI: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **5** (1934), 136.
[3] I. J. ADADUROW, P. J. KRAINI: J. physic. Chem. URSS **5** (1934), 1132.
[4] I. J. ADADUROW: J. physic. Chem. URSS **5** (1934), 1139.

dieser in dünnen Schichten vorliegt, nicht von einer Überlagerung durch die katalytische Eigenwirkung des Trägers herrühren kann.

Es scheint jedoch in Anbetracht des häufig elektronenmikroskopisch[1] festgestellten Aufbaus der Trägerkontakte aus Körnern des Hauptkontaktstoffs, die nur an wenigen Punkten den Träger berühren, als ob diese Schlüsse von ADADUROW nur in Sonderfällen gültig sein können (auf Trägern adsorbierte oder in äußerst kleine Körner zerteilte Katalysatoren) und nicht zu verallgemeinern sind. Nach unserer Ansicht läßt es sich auch nicht ausschließen, daß bei sehr dünnen oder äußerst kleinkristallinen Katalysatoren, wie sie bei ADADUROW vorlagen, Erscheinungen der Kristallorientierung (Epitaxie) auftreten, wie sie häufig bei der Ausscheidung dünner Schichten auf Kristallen[2] beobachtet werden. Diese könnten z. B. zur Bildung von größeren Kristallflächen aus Metallionen allein oder Sauerstoffionen allein führen, was ihre besondere Wirkung erklären könnte. (Vgl. hierzu das auf S. 417 zu den Hypothesen von TAYLOR und EUCKEN Gesagte.)

f) Einfluß der Dicke der niedergeschlagenen Schicht.

Aus den oben beschriebenen Versuchen von ADADUROW und von SELWOOD kann man also ableiten, daß die Dicke der niedergeschlagenen Schicht einen Einfluß auf Eigenschaften und Wirkung der Trägerkatalysatoren ausübt. Bei den gewöhnlichen Trägern läßt sich dies jedoch wegen der Unregelmäßigkeit ihrer Oberfläche und damit der Katalysatorschicht schwer beweisen. Es ist dies aber von DANKOW und seinen Mitarbeitern bei der Katalyse mit dünnen Metall- oder Oxydschichten bewiesen worden, die durch Vakuumverdampfung auf Glas niedergeschlagen waren. Hydrierungen von Äthylen an Schichten von Nickel, Eisen oder Platin[3] haben gezeigt, daß die Wirksamkeit von der Dicke der benutzten Schicht abhängt. Für Nickel ist sie Null bei einer Dicke von 2 mμ, dann steigt sie bis 30 mμ rasch und dann langsamer an. Die Natur des Trägers, Glas, Messing, Papier, Glimmer, scheint ohne Einfluß zu sein. Mit der Dicke wächst nicht nur die Wirksamkeit, sondern auch die Aktivierungsenergie und erreicht ein absolutes Maximum bei 15÷20 mμ. Dagegen haben Versuche mit Schichten aus Silber, Zink und Cadmium[4], wie auch Versuche zur Oxydation von SO_2 zu SO_3 bei 450° an Schichten aus Platin und aus V_2O_5[5] nicht zu interessanten Ergebnissen geführt, weil die Schichten während des Versuchs leicht rekristallisieren.

Dagegen haben bei der Polymerisation des Butadiens dünne aufgedampfte Schichten von Natrium[6] eine erheblich (etwa zehnmal) höhere Wirksamkeit gezeigt als Natriumdrähte. Nach DANKOW kann dies Resultat nicht einfach durch Oberflächenvergrößerung erklärt werden, sondern eher durch eine vermehrte Oberflächenwirksamkeit bei der Auflösung des Natriums im Divinyl, die wieder mit dem Dispersitätsgrad dieser dünnen Schichten im Zusammenhang steht.

---

[1] D. BEISCHER, M. v. ARDENNE: Z. angew. Chem. **53** (1940), 103. — T. SCHOON, E. BEGER: Z. physik. Chem., Abt. A **189** (1941), 171. — J. TURKEVICH: J. chem. Physics **13** (1945), 235. — A. B. SCHECHTER, A. I. JETSCHEISSTOWA, I. I. TRETYAKOW: C. R. Acad. Sci. URSS **68** (1949), 1069. — J. T. MCCARTNEY, B. SELIGMAN, W. K. HALL, R. B. ANDERSON: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 505.

[2] A. NEUHAUS: Angew. Chem. **64** (1952), 158.

[3] P. D. DANKOW: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **4** (1933), 326.

[4] P. D. DANKOW, D. DOBYTSCHIN: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **4** (1933), 343.

[5] P. D. DANKOW, I. JOFFE, A. KOTSCHTKOW, I. PEREWESENTZEW: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **4** (1933), 334.

[6] P. D. DANKOW, P. KRESNOBAJEWA: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **4** (1933), 346.

Auch haben neuerdings KLJATSCHKO-GURWITSCH und KOBOSEW[1] bei der Ammoniaksynthese mit dünnen Schichten von Eisen auf Asbest oder Kohle festgestellt, daß die Wirksamkeit mit zunehmender Schichtdicke durch ein Maximum geht und dann dem Werte für trägerfreies Eisen zustrebt. Auch diese Erscheinungen könnten natürlich zum Teil durch die Kristallorientierung beeinflußt werden, die ja bei dünnen Schichten auftritt, aber mit zunehmender Schichtdicke verschwindet.

Wir haben schon auf S. 635 gesehen, daß nach BEECK[2] die katalytische Aktivität einer orientierten Schicht bis zum zehnfachen jener einer unorientierten betragen kann.

g) Wirkung des Trägers auf die reagierenden Stoffe.

Wir haben schon gesagt, daß der größte Teil der Träger eine Oberflächenwirkung zeigt, da sie nämlich spezifische Adsorptionseigenschaften haben. Daher können sie auch die katalysierte Reaktion nicht unbeeinflußt lassen, indem sie eine oder mehrere der reagierenden Substanzen oder der Reaktionsprodukte adsorbieren und sie so den Aktivzentren des Katalysators entweder annähern oder entziehen. So können sie den Gang der Reaktion beeinflussen.

Nach einigen Autoren soll der Träger durch Adsorption der Ausgangsstoffe die katalytische Reaktion begünstigen. Schon 1924 hatte BEEBE[3] gefunden, daß die hohe Wirksamkeit von Platin auf Asbest oder auf Magnesiumsulfat bei der Oxydation von SO_2 mit dem starken Adsorptionsvermögen dieser Träger für das genannte Gas zusammenhängt. Nach dieser Theorie soll also der Träger die Konzentration der Ausgangsstoffe auf dem Katalysator durch Adsorption vergrößern.

Die gleiche Ansicht vertritt SCHUSTER[4] für die Hydrierung des Äthylens mit Eisen, Kupfer oder Nickel auf Aktivkohle. In diesem Fall ist der Träger ein starkes Adsorbens für Äthylen und Äthan, aber nicht für Wasserstoff, während das Katalysatormetall hauptsächlich diesen adsorbiert. Solche Katalysatoren beschleunigen die Reaktion schon bei 0° mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 2÷3 kcal. Nach den Autoren kann dieser niedrige Wert nur daher kommen, daß das schon an der Kohle adsorbierte Äthylen in einem aktivierten Zustand ist. Wenn nun eine Wasserstoffmolekel ein Aktivzentrum des Nickels trifft, so wird sie aktiviert und reagiert sofort. Das Reaktionsprodukt wird vom Träger adsorbiert, der demnach die wichtige Rolle eines Behälters spielt, der Äthylenmolekeln nachliefert und Äthanmolekeln wegnimmt. Dieser Behälter steht mit der Gasphase im Gleichgewicht, je nach dem Fortschritt der Reaktion.

Diese Ansicht scheint sich auch zu bestätigen in dem Parallelismus, den SABALITSCHKA und MOSES[5] (s. a. S. 644 und Abb. 64) zwischen Hydrierungsaktivität und Adsorptionsvermögen zahlreicher Palladiumkatalysatoren auf ver-

---

[1] L. L. KLJATSCHKO-GURWITSCH, N. I. KOBOSEW: J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 650.

[2] O. BEECK, A. E. SMITH, A. WHEELER: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **177** (1940), 62. — A. E. SMITH, O. BEECK: Physic. Rev. **55** (1939), 602. — O. BEECK, A. WHEELER, A. E. SMITH: Physic. Rev. **55** (1939), 601. — O. BEECK: Discuss. Faraday Soc. **8** (1950), 118. — O. BEECK, A. W. RITCHIE: Ebenda 159.

[3] R. A. BEEBE: Thesis, Princeton University, 1924, Zitate in E. K. RIDEAL, H. S. TAYLOR: Catalysis in Theory and Practice, S. 122. London, 1926.

[4] C. SCHUSTER: Z. physik. Chem., Abt. B **14** (1931), 249. — H. DOHSE, W. KÄLBERER, C. SCHUSTER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 677.

[5] TH. SABALITSCHKA, W. MOSES: Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 786.

schiedenen Trägern finden. Dem steht jedoch das Bedenken entgegen, daß ein Träger, der den Ausgangsstoff stark adsorbiert, ihn nicht leicht an den Katalysator abgeben wird, damit die Reaktion eintritt.

Dies zeigen z. B. Kautsky und Baumeister[1] für die Hydrierung von Methylenblau in verdünnter wässeriger Lösung mit Platin auf Kieselgel und auf ThO_2-Gel: der Farbstoff wird von letzterem nicht, vom Kieselgel stark adsorbiert. Nun ist bei Kieselgel die Hydrierung wegen dieser Adsorption stark gehemmt und ist dies um so mehr, je verdünnter die mit dem Adsorbens im Gleichgewicht stehende Methylenblaulösung ist. Mit anderen Worten kann nur der in Wasser gelöste Anteil das Platin erreichen und an ihm adsorbiert und dann hydriert werden; in der Oberfläche des Trägers findet keine Diffusion und deshalb kein direkter Platzwechsel der Farbstoffmolekeln zwischen den Adsorptionszentren des Trägers und den Aktivzentren des Katalysators statt. Dieser Platzwechsel ist nur durch die überstehende Lösung möglich.

Die oben erwähnten Versuche von Sabalitschka und Moses bestätigen das; eine aufmerksame Prüfung zeigt nämlich, daß die höchste Hydriergeschwindigkeit bei den meisten Katalysatoren mit Maleinsäure erreicht wird, also der am wenigsten adsorbierten Säure. Sabalitschka und Moses selbst behaupten, daß die adsorptionsfähigsten Träger die wirksamsten Katalysatoren geben, nicht weil sie die zu hydrierenden Stoffe besser adsorbieren, sondern weil sie wegen ihrer größeren spezifischen Oberfläche das Palladium besser dispergieren.

Die Versuche von Schuster wurden so durchgeführt, daß zuerst das Äthylen am Katalysator adsorbiert und dann der Wasserstoff zugelassen wurde. Es waren also einfach Reaktionen mit adsorbierter Phase, und für solche kann der von dem Autor angenommene Mechanismus richtig sein. Im allgemeinen jedoch darf man annehmen, daß ein starkes Adsorptionsvermögen des Trägers für die Ausgangsstoffe die Reaktion nur dann beschleunigen kann, wenn die Adsorptionszentren des Trägers und die Aktivzentren des Katalysators einander sehr nahe sind, ja nebeneinander liegen. Und auch in diesem Falle kann man eine Vermehrung der katalytischen Wirkung nur in statischen oder quasistatischen Versuchen und nicht in Strömungsversuchen erwarten. Bei einem kontinuierlichen Fluß der Ausgangsstoffe mit Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen in Gasphase und Adsorptionsschicht kann nämlich eine Veränderung der Konzentration am Katalysator und damit der katalytischen Kinetik nur zu Beginn des Prozesses auftreten, wenn das System noch nicht eingespielt ist.

Wenn die Adsorptionszentren des Trägers und die Aktivzentren des Katalysators äußerst benachbart sind, dann kann die Adsorption durch den Träger auch zu einer katalytischen Selektivität führen. Der interessanteste Fall ist der von Schwab, Rost und Rudolph[2] beobachtete (Kap. I 5, S. 463) bei der Verwendung von rechts- oder linksdrehendem Quarz als Träger zur Erreichung einer selektiven Katalyse von optisch aktiven Verbindungen. Die Verfasser haben dünne Schichten von Kupfer, Nickel oder Platin von etwa einmolekularer Stärke auf ausgewählten Quarzkörnern gleichen Drehungssinnes hergestellt. An diesen Kontakten haben sie die Zersetzung des razemischen, sekundären Butylalkohols studiert und haben tatsächlich selektive Zersetzungen sowohl bei der Dehydratisierung wie bei der Oxydation gefunden. Zum Beispiel bekommt man mit Rechtsquarz in Anwesenheit von Kupfer hauptsächlich eine Dehydratation des Linksalkohols und eine Oxydation des Rechtsalkohols, während mit Nickel sowohl die Dehydratation wie die Oxydation des Linksalkohols überwiegen. Mit Platin erhält man ebenfalls hauptsächlich Oxydation des Linksalkohols. Die besten Resultate hinsicht-

[1] H. Kautsky, W. Baumeister: Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931), 2446.
[2] G.-M. Schwab, F. Rost, L. Rudolph: Kolloid-Z. 68 (1934), 157.

lich der Spezifität erhält man nicht mit einer einmolekularen, sondern einer etwas dünneren Metallschicht. Nach einer gewissen Zeit wird der Katalysator jedoch unwirksam hinsichtlich der Asymmetrie der Katalyse, vermutlich weil er eine erneute Razemisierung begünstigt.

Die Adsorptionswirkung des Trägers kann auch noch einen anderen positiven Effekt erklären, nämlich den *Vergiftungsschutz*. Häufig sind nämlich die Gifte Stoffe mit hohem Molekulargewicht, die von kapillaraktiven Stoffen — und das sind die meisten heutzutage benutzten Träger — festgehalten werden. Wir haben schon in den Versuchen von ROSENMUND und LANGER[1] gesehen, daß der Träger das Platin vor der Vergiftung durch As_2O_3 schützt, und zwar um so besser, je höher sein Adsorptionsvermögen ist.

So verlängert auch der Träger die Lebensdauer der Katalysatoren für die FISCHER-TROPSCH-Synthese, indem er die hochmolekularen festen Produkte (Paraffine) adsorbiert und verhindert, daß sie sich auf den aktiven Zentren des Hauptkontaktstoffs festsetzen und so dessen Wirkung lähmen[2].

h) Verstärkte Katalysatoren auf Trägern.

Der Zusatz von Trägern zu verstärkten Katalysatoren ist ein ziemlich häufiges Verfahren, das meistens nicht angewandt wird, um die katalytische Wirksamkeit des Kontakts zu erhöhen, sondern um seine mechanische Festigkeit und seine Dispersität zu vergrößern. So werden z. B. häufig verstärkte Katalysatoren auf Metallgrundlage (Ni-Al_2O_3 usw.) für Hydrierungen auf leichten und feindispersen Trägern benutzt (z. B. Kieselgur), um ihre Dispergierung in den zu hydrierenden Flüssigkeiten zu erleichtern. Katalysatoren für Gasreaktionen, z. B. Vanadinkontakte für Oxydationen, werden auf körnige, fein poröse Träger aufgebracht (körniges Kieselgel usw.), um ihre Berührung mit den Reaktionsgasen zu erleichtern, ohne dem Gasstrom allzu großen Widerstand entgegenzusetzen.

Von den Autoren wird manchmal der Zusatz eines Trägers zu einem verstärkten Katalysator, manchmal auch der Zusatz eines Verstärkers zu einem Trägerkontakt geprüft. Bei unserer Besprechung werden wir den zweiten Weg verfolgen, weil ja, wie oben gesagt, für verstärkte Kontakte der Träger im wesentlichen nur eine mechanische Rolle spielt. Wir werden also für die verschiedenen Kontakte auf Trägern die Wirksamkeit verschiedener zugesetzter Verstärker betonen.

Es scheint allerdings, daß die Träger auf die verstärkten Katalysatoren nicht immer nur eine mechanische und vergiftungsschützende Wirkung haben, sondern manchmal auch synergetische Wirkungen entfalten können. Hierzu zitieren wir Versuche von RIENÄCKER und BURMANN[3] über den Vergleich zwischen Nickel-Kupfer-Katalysatoren mit und ohne Träger (Kieselgur). Nickelreiche Katalysatoren mit wenigen Aktivzentren, aber beachtlicher Wirkung nehmen bedeutend an Wirkung zu, wenn sie auf Trägern niedergeschlagen werden; kupferreiche Katalysatoren mit vielen Zentren, aber geringer Wirkung (hohe Aktivierungsenergie) verlieren auf dem Träger an Wirksamkeit. Die Autoren nehmen an, daß im ersten Fall der Träger wahrscheinlich eine strukturelle Verstärkung ausübt (Vermehrung der aktiven Zentren), im zweiten Fall aber einfach Verdünnungsmittel ist. Allerdings sind diese Resultate noch nicht bei anderen Katalysatoren bestätigt worden.

---

[1] K. W. ROSENMUND, G. LANGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2262.
[2] F. MARTIN: Private Mitteilung.
[3] G. RIENÄCKER, R. BURMANN: J. prakt. Chem., N. F. **158** (1941), 95.

A. Kontakte auf katalytisch unwirksamem Träger.

Wir sprachen schon von der Einteilung der Trägerkontakte in solche mit katalytisch wirksamem und unwirksamem Träger. Wir wollen damit nicht ausdrücken, daß der Träger einen Einfluß auf die Katalyse hat oder nicht, wenn wir auch gesehen haben, daß er mannigfache Wirkungen auf den Katalysator, auf die reagierenden Stoffe usw. hat. Wir wollen nur sagen, ob bei der betreffenden Reaktion und unter den Versuchsbedingungen der Träger allein eine eigene katalytische Wirkung entfaltet oder nicht.

So wäre ein Kontakt aus Aluminiumoxyd auf Kieselgur oder Bleicherde bei Dehydratisierungsreaktionen ein Katalysator mit katalytisch wirksamem Träger, weil Kieselgur und Bleicherde beide katalytisch dehydratisierende Wirkung haben. Aber ein Katalysator aus Nickel auf denselben Trägern wäre ein Kontakt mit katalytisch unwirksamem Träger, weil weder Kieselgur noch Bleicherde hydrierende Katalysatoren sind.

Natürlich ist diese Unterteilung mehr formal als sachlich und entspricht eher einem Gebrauchsgesichtspunkt als einem Strukturprinzip. Übrigens sind die Kontakte mit katalytisch wirksamem Träger nur ganz wenig studiert und benutzt worden und können auch als Mischkontakte aus zwei katalytischen Stoffen aufgefaßt werden.

Jedenfalls werden wir zunächst die verschiedenen Kontakte mit katalytisch unwirksamem Träger untersuchen und sie dabei nach der Art des Trägers einteilen.

Eine allgemeine Bemerkung, die wir vorausschicken können, ist die, daß diese katalytisch unwirksamen Träger häufiger für metallische Katalysatoren verwendet werden als für Oxyde oder andere Verbindungen. Dies hat hauptsächlich drei Gründe: Erstens haben die Metalle eine je Gewichts- und Volumeinheit größere katalytische Wirksamkeit als die Oxyde, und deshalb ist es für sie besonders nützlich und oft notwendig, sie in einem größeren Volumen zu verteilen, aus den früher bei Besprechung der mechanischen Trägerwirkungen genannten Gründen. Zweitens sintern bei gleicher Schmelztemperatur die Metalle leichter als die Oxyde; deshalb ist bei ihnen die früher besprochene, den Trägern eigentümliche sinterungsverhindernde und aktivierende Wirkung nützlicher und häufig notwendig. Endlich ist es bei reinen Metallen schwieriger als bei Oxyden, kompakte und gleichzeitig poröse Körner zu erhalten, wie sie für Gasreaktionen nötig sind, und man muß deshalb zu ihrer Niederschlagung auf vorgeformten Trägerkörnern greifen.

1. Kohlekontakte.

Es ist bekannt, daß die Aktivkohle trotz ihrer höchst beachtlichen Adsorptionseigenschaften nicht als Katalysator benutzt wird, außer in seltenen Fällen, wo an der Reaktion Halogenverbindungen teilnehmen, z. B. bei der Bildung von Phosgen aus CO und Cl_2, bei der Herstellung von Vinylchlorid und auch bei der Hochtemperaturhydrierung der Alkylhalogenide[1]. Kohle kann aber als Träger für andere Katalysatoren dienen, und als solcher wird sie in vielen technischen Patenten und wissenschaftlichen Arbeiten vorgeschlagen und benutzt.

Die durchgeführten Arbeiten sind zwar von höchstem Interesse, aber häufig unvollständig, weil sie die Art der benutzten Kohle nicht angeben oder doch die Herstellungsart, die Zusammensetzung und die anorganischen Verunreinigungen, die sie enthalten kann, nicht berücksichtigen.

[1] A. A. Balandin, W. W. Patrikejew: J. allg. Chem. URSS 11 (73) (1941), 225.

Es ist nämlich bekannt, daß es zahllose Typen von Aktivkohle gibt: angefangen von der gewöhnlichen Holzkohle mit mäßigem Adsorptionsvermögen über die Tierkohle (Knochenkohle oder Blutkohle) mit guter Aktivität bis zu den modernen Typen der aktivierten Kohlen (aus Pflanzenrückständen durch Verkohlung in Anwesenheit von $ZnCl_2$, H_3PO_4 oder dergleichen erhalten oder mit Wasserdampf bei hoher Temperatur aktiviert), die höchst beachtliche Adsorptionseigenschaften haben. Es ist selbstverständlich anzunehmen, daß die verschiedenartige Herstellung solcher Kohlen nicht nur die Adsorptionseigenschaften, sondern auch die katalytischen Eigenschaften beeinflussen muß, sei es als eigentlicher Katalysator, sei es, was uns hier interessiert, als Träger.

Wir haben übrigens schon in dem allgemeinen Teil über Träger (S. 639 ff.) gesehen, daß man Metallkatalysatoren auf Aktivkohlen verschiedener Herkunft (Blutkohle, Buchenkohle, Knochenkohle, Zuckerkohle) hergestellt und dabei ganz verschiedene Ergebnisse hinsichtlich der relativen katalytischen Aktivität erzielt hat[1]. Ferner wird in einer Arbeit von KASANSKY und PLATE[2] über den Katalysator Platin-Kohle gesagt, daß der Kontakt um so besser sei, je aktiver die Kohle ist, auf der das Platin niedergeschlagen ist. Jedoch fehlen auch in diesen Arbeiten genaue Angaben über die Herstellung der Aktivkohle, und die Reihen der hergestellten Aktivkohlen sind relativ eng, verglichen mit den Typen, die heute fabriksmäßig lieferbar und in Gebrauch sind.

Auf der anderen Seite sei erwähnt, daß ein Studium der katalytischen Wirksamkeit eines Stoffes auf verschiedenen Kohlesorten als Träger unvollständig wäre, wenn es nicht auch die Adsorptionseigenschaften der verschiedenen Kohlen für Ausgangsstoffe und Produkte der Reaktion berücksichtigte.

Schließlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß trotz der zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten mit Aktivkohle als Träger doch in der technischen Praxis Katalysatoren auf Aktivkohleträgern selten benutzt werden, ausgenommen für die oben erwähnten Reaktionen mit Chlorverbindungen.

a) Kohlekontakte mit Metallen als Katalysator.

Von allen Arten von Kohlekontakten werden am häufigsten Metalle auf Kohle benützt, und zwar besonders Edelmetalle (Platin und Palladium). Ihre Verwendung liegt natürlich bei Hydrierungen und Dehydrierungen organischer Verbindungen. Insbesondere werden Platin und Palladium auf Kohle von den Organikern häufig verwandt, um Reduktionen oder Hydrierungen von unbeständigen Substanzen vorzunehmen. Sie ersetzen hierbei das Platinschwarz oder das ADAMSsche Platinoxyd.

Die Herstellung dieser Katalysatoren erfolgt in verschiedener Weise, je nach dem zugesetzten Metall. Ein Platinkatalysator kann in der Kälte hergestellt werden, indem man die Kohle in einer Lösung von Platinchlorid aufschlämmt, eventuell unter Zusatz eines Schutzkolloids wie Gummiarabikum oder Dextrin, und dann das Metall mit einem Reduktionsmittel kolloidal ausfällt, sich auf der Kohle niederschlagen läßt und eventuell noch die Flockung durch Rühren erleichtert. Nach Waschen und Erwärmen auf 150° ist der Katalysator gebrauchsfertig (Katalysator *Merck*[3]). Die Herstellung ist auch möglich, indem man

[1] K. W. ROSENMUND, G. LANGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2262. — TH. SABALITSCHKA, W. MOSES: Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 786.
[2] B. A. KASANSKY, A. F. PLATE: Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936), 1862.
[3] *Merck:* D. R. P. 342094 vom 21. Juni 1919.

Aktivkohle mit Platinchlorwasserstoffsäure anteigt und dann bei $100 \div 300°$ im Wasserstoffstrom zersetzt[1].

Eine dritte Methode endlich, die PATRIKEJEW und LIBERMAN[2] beschreiben, besteht darin, daß eine Suspension von Kohle in der zu hydrierenden Substanz nach Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure mit Wasserstoff durchspült wird. Nach den Verfassern soll die Gegenwart des Substrats eine Ausfällung des Platins ermöglichen, gleichgültig ob man nun mit oder ohne Kohle arbeitet. In beiden Fällen aber braucht man eine lange Induktionsperiode. Das interessanteste an diesen Versuchen ist, daß in Gegenwart von nach den obigen Methoden platinierter Kohle oder von Platinschwarz der Niederschlag von Platin sich rasch bildet, und daß der erhaltene Katalysator bedeutend aktiver ist als die verwendete Platinkohle bzw. das Platinschwarz. Wahrscheinlich kommt dies daher, daß sich durch autokatalytische Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure auf dem vorgegebenen Platin allerfeinste Pt-Schichten abscheiden.

Für das Palladium ist die Sache leichter: Es genügt, die mit Palladiumchlorür[3] imprägnierte Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre zu erwärmen. Auch beim leichten Erwärmen einer Suspension von Aktivkohle in einer salzsauren Lösung von $PdCl_2$ auf dem Wasserbad erhält man einen feinen Niederschlag von Palladium auf der Aktivkohle[4]. Im allgemeinen jedoch und für die anderen Metalle (Kupfer, Eisen, Nickel usw.) ist es am besten, die Kohle mit einem löslichen Salz zu tränken und dann ein basisches Carbonat oder Hydroxyd zu fällen, zu trocknen und zu reduzieren, oder auch die mit dem Nitrat des Katalysatormetalls getränkte Kohle zu erhitzen und dann mit Wasserstoff zu reduzieren.

Wenig benutzt wird dagegen die Methode, die aktive Kohle gleichzeitig mit der katalysierenden Substanz darzustellen, indem man z. B. Sägespäne oder Zucker mit dem Nitrat oder Acetat des Katalysatormetalls tränkt und dann durch Erhitzen verkohlt. Die Methode wurde z. B. von CHAKRAVARTY und GHOSH[5] für Nickel-Kohle-Katalysatoren verwendet. Jedoch gibt es keine Daten zum Vergleich mit den anderen Methoden. Es ist wahrscheinlich, daß die Methode schlechtere Resultate liefert, weil sich während der Verkohlung teerartige Stoffe bilden, die sich dann auf dem Metall thermisch zersetzen und es so mit Kohlenstoffschichten bedecken.

RUBINSTEIN und Mitarbeiter[6] haben kürzlich beobachtet, daß sich der Katalysator an der Oberfläche konzentriert, wenn die Kohle bei der Imprägnierung nicht als Pulver, sondern in der für Gasreaktionen geeigneten körnigen Form vorliegt. So erhielt man z. B. mit Kohlewürfeln von 10,2 mm Kantenlänge folgende Ergebnisse:

Tiefe mm	$0 \div 1{,}2$	$1{,}2 \div 2{,}4$	$2{,}4 \div 3{,}7$	$3{,}7 \div 4{,}9$
% Pt	6,7	3,6	1,1	1,0

Die oberflächliche Anreicherung ist eine Erscheinung, die sehr oft auftritt, wenn man poröse Substanzen mit Lösungen tränkt. Sie hängt im allgemeinen

[1] K. PACKENDORFF, L. LEDER-PACKENDORFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 1388.

[2] W. W. PATRIKEJEW, A. L. LIBERMAN: C. R. Acad. Sci. URSS **62** (1948), 87.

[3] E. OTT, R. SCHRÖTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 624. — W. H. HARTUNG: J. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 3370. — TH. SABALITSCHKA, K. ZIMMERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 375.

[4] M. MLADENOVIC: Bull. Soc. chim. Royaume Yougosl. 4 (1933), 187.

[5] K. M. CHAKRAVARTY, J. K. GHOSH: J. Indian chem. Soc. **2** (1925), 150, 157; 4 (1927), 431.

[6] A. M. RUBINSTEIN, C. M. MINATSCHEW, N. I. SCHUIKIN: C. R. Acad. Sci. URSS **71** (1950), 1073.

von zwei Faktoren ab, von denen der erstere die Adsorptionseigenschaft des Materials ist, die die Konzentration der Lösung im gleichen Maße, wie diese in das Innere der Körner eindringt, herabsetzt. Die zweite Erscheinung ist die Oberflächenanreicherung der Lösung, die an der Oberfläche verdunstet und dabei gelöste Salze abscheiden kann. Dies muß kein Nachteil sein, weil wegen der Langsamkeit, mit der die Gase in das Innere der Körner diffundieren, die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche größer ist und es deshalb vorteilhaft sein kann, in der Nähe der äußeren Oberflächenzone eine größere Katalysatorkonzentration zu haben.

Wir haben schon betont, daß Platin-Kohle- und Palladium-Kohle-Kontakte weite Anwendung für organische Hydrierungen finden, weil sie solche Reaktionen schon bei Zimmertemperatur katalysieren. Die Literatur auf diesem Gebiet ist ungeheuer, aber an sich wenig aufschlußreich, da es sich meist um Arbeiten aus der präparativen organischen Chemie ohne Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators handelt.

Noch mehr als für Hydrierungen wird Platinkohle für Dehydrierungen besonders von Hydroaromaten benutzt. Man vergleiche hierzu die Arbeiten von ZELINSKY und Mitarbeitern[1] sowie von KASANSKI und Mitarbeitern[2].

PACKENDORFF und LEDER-PACKENDORFF[3] wollen beobachtet haben, daß der in der Kälte hergestellte Katalysator gute hydrierende Eigenschaften besitzt, indem er schon bei Zimmertemperatur hydriert, daß aber der in der Wärme hergestellte und bei hoher Temperatur reduzierte hauptsächlich dehydrierende Eigenschaften habe (z. B. in dem System Benzol-Cyclohexan). Sie haben auch beobachtet, daß ein Hydrierkatalysator bei Vergiftung mit Phosphortrichlorid seine Hydrieraktivität verliert, seine dehydrierende Wirkung aber beibehält.

Die bei tiefer Temperatur erhaltenen Katalysatoren könnten auch weniger alterungsbeständig sein und deshalb bei höherer Temperatur an Wirksamkeit verlieren. Man erinnere sich hierbei an den Fall des RANEY-Nickels, eines typischen bei tiefer Temperatur hergestellten Katalysators, der schon beim Erwärmen auf 180÷200° seine Wirksamkeit stark vermindert. Die Herstellung von Katalysatoren bei tiefer Temperatur führt sicher zu einer instabilen Mikrostruktur, die dann beim Erwärmen in eine stabilere übergeht.

Tatsächlich haben, wie wir schon an anderer Stelle erwähnten (s. S. 435), SCHOON und BEGER[4] durch Untersuchung solcher Katalysatoren im Elektronenmikroskop gefunden, daß sie, wenn bei tiefer Temperatur hergestellt, zahlreiche kleine Kristalle aufweisen, während das Metall in solchen Katalysatoren, die bei höherer Temperatur gewonnen wurden, in Form von Konglomeraten vorliegt.

Übrigens ist gewöhnlich die Wirksamkeit solcher Katalysatoren ganz überraschend. Man stelle sich z. B. vor, daß man mit Palladium auf Kohle schon bei 100° Kohlenmonoxyd mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd oxydieren kann[5],

---

[1] N. D. ZELINSKY, I. TITZ, L. FATEJEW: Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 2580. — N. D. ZELINSKY, I. TITZ, M. GAWERDOWSKAJA: Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 2590. — N. D. ZELINSKY, A. BALANDIN: Z. physik. Chem. **126** (1927), 267; Bull. Acad. Sci. URSS 7 (1929), 29. — N. D. ZELINSKY, M. GAWERDOWSKAJA: Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 1049.

[2] B. A. KASANSKI u. Mitarbeiter: J. allg. Chem. URSS 9 (1939), 447, 496; Bull. Acad. Sci. URSS **1941**, 107; **1947**, 29, 265; C. R. Acad. Sci. URSS **57** (1947), 571; **61** (1948), 67; **62** (1948), 83; **71** (1950), 477; **72** (1950), 511; Bull. Acad. Sci. URSS **1948**, 406, 503; **1949**, 60; Ber. dtsch. chem. Ges. **68** B (1935), 1869.

[3] K. PACKENDORFF, L. LEDER-PACKENDORFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 1388.

[4] T. SCHOON, E. BEGER: Z. physik. Chem., Abt. A **189** (1941), 171.

[5] G. FESTER, G. BRUDE: Brennstoff-Chem. **5** (1924), 49.

oder daß Katalysatoren mit 0,5% Platin schon sehr aktiv für die Hydrierung gewisser Olefine und des Benzols in der Dampfphase sind[1].

Von sonstigen Metall-Kohle-Kontakten sei einer auf der Grundlage Kupfer auf Kohle angeführt, der nach Martineau[2] die Oxydation von Methanol und Äthanol zu den Aldehyden in Gegenwart von Luft schon unterhalb 100° katalysieren soll. Kupfer oder Kohle allein sollen die Reaktion erst oberhalb 120° katalysieren. Bei so niedriger Temperatur handelt es sich natürlich um eine sehr langsame Reaktion. Die besten Ergebnisse erzielt man mit einem Verhältnis Cu : C etwa = 1 : 1,5 bis 1 : 2. Ferner soll der Zusatz von Zirkonium- oder Thoriumoxyd die Wirksamkeit noch weiter erhöhen[3]. Gute Resultate will auch Katsumo[4] bei der Dehydrierung von Isopropanol zu Aceton erhalten haben.

Auch Nickel auf Aktivkohle ist untersucht worden. Es scheint dies einer der besten Katalysatoren für die Methansynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zu sein; er ist hierfür von verschiedenen Seiten empfohlen worden[5]. Auch Versuche über Hydrierung und Dehydrierung organischer Stoffe liegen vor. Nach Schuikin und Mitarbeitern[6] liegt der geringste Gehalt an Nickel, mit dem der Katalysator noch wirksam ist, bei 1% für die Hydrierung und bei 0,5% für die Dehydrierung. Jedoch wird diese Grenze wahrscheinlich von den Katalysebedingungen sowie von den Verunreinigungen abhängen, die die benutzte Kohle enthalten kann.

b) Kohlekontakte mit Oxyden, Salzen oder Säuren als Katalysatoren.

Wie wir sahen, ist Kohle als Träger für Metalle, besonders Edelmetalle, häufig untersucht worden. Man kann aber nicht dasselbe sagen über ihre Benutzung als Träger von Oxyden, Salzen, Säuren und anderen Katalysatoren, in Übereinstimmung mit dem, was man allgemein für Trägerkatalysatoren beobachtet.

Auf jeden Fall fehlen Kontakte auf der Grundlage von Oxyden, z. B. auf Kohle, nicht völlig. An erster Stelle ist ein von der *American Magnesium Metals Corporation*[7] patentierter und benutzter Kontakt aus Magnesium- und Alkalioxyden auf Holzkohle zu erwähnen, der Kohlenoxyd mit Wasserdampf unter Druck konvertiert. Er hat auch in einigen Anlagen für die Druckkonvertierung praktische Anwendung gefunden, weil er im Gegensatz zu Katalysatoren mit Metalloxyden der achten Gruppe die Methanbildung nicht katalysiert. Jedoch ist er weniger wirksam als Katalysatoren auf Eisenoxydgrundlage, und deshalb erfordert er längere Berührungszeiten und deshalb größere Kontakträume. Für dieselbe Reaktion hat man auch Kaliumcarbonat und andere Kaliumsalze auf Kohle vorgeschlagen[8].

---

[1] C. M. Minatschew, N. I. Schuikin: C. R. Acad. Sci. URSS **72** (1950), 61. — A. M. Rubinstein, C. M. Minatschew, N. I. Schuikin: C. R. Acad. Sci. URSS **62** (1948), 287, 497.

[2] M. Martineau: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **193** (1931), 1189.

[3] M. Martineau: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **194** (1932), 1350.

[4] M. Katsumo: J. Soc. chem. Ind. Japan **46** (1943), 20B.

[5] K. M. Chakravarty, J. C. Ghosh: J. Indian chem. Soc. **2** (1925), 150, 157. — H. Kemmer: Gas- u. Wasserfach **72** (1929), 744. — C. Padovani, P. Franchetti: Acqua e Gas **24** (1935), 57.

[6] N. I. Schuikin, C. M. Minatschew, I. D. Roshdestwenskaya: C. R. Acad. Sci. URSS **72** (1950), 1911.

[7] American Magnesium Metals Corp.: US-Pat. 1836919 vom 29. Mai 1930.

[8] W. N. Grinewitsch: J. angew. Chem. URSS **13** (1940), 831. — W. A. Roiter, S. S. Gaukhman, N. P. Pisarzhevskaja, T. M. Gvalya: J. angew. Chem. URSS **1945**, 339.

Auch andere Oxyde sind studiert worden (Fe_2O_3 für die Reaktion von Halogenen mit Wasserdampf[1], Molybdänoxyd für die Hydrierung von Ölen[2]). Für die Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin[3] wurden Sulfide wie MoS_2 in Betracht gezogen. Jedoch handelt es sich um Versuche, deren Ergebnisse nicht zur praktischen Anwendung gelangt sind.

Als Träger für Chloride wurde Kohle weitgehend angewendet, um Kontakte für die Addition von Chlorwasserstoff an Olefine oder Acetylen herzustellen. Von PIOTROWSKI und WINKLER[4] ist eine lange Reihe von Chloriden untersucht worden ($HgCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$; $CrCl_3$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $SbCl_3$; $SnCl_4$, UCl_4, VCl_4, WCl_4, $TiCl_4$, $MoCl_5$, $SbCl_5$). Sehr aktiv sollen Zinkchlorid und die Chloride der vier- und fünfwertigen Metalle sein.

Ferner ist Phosphorsäure (oder ihr Anhydrid) auf Kohleträger als Veresterungskatalysator studiert worden, besonders für die Veresterung von Butanol mit Essigsäure[5] und von Äthylenglycol mit Essigsäure[6].

Andere Verfasser[7] haben denselben Typ von Katalysatoren für die Drucksynthese von Essigsäure aus Methanol und Kohlenoxyd verwendet. Nach Zusatz kleiner Mengen von Zinkphosphat und kleinster Mengen von Kupferphosphat hat derselbe Katalysator auch die Synthese von Acetaldehyd aus Acetylen und Wasser in der Dampfphase mit Ausbeuten bis zu 88% ermöglicht[8].

BALANDIN und NESWISHASKY[9] haben auf der anderen Seite Aktivkohle als Träger für Schwefelsäure und Silbersulfat für die Hydratation von Äthylen zu Alkohol benutzt.

Bei den letzteren Reaktionen sind die Ergebnisse ziemlich gut, aber nicht hervorragend. Es ist zu betonen, daß in diesem Fall die Kohle ganz ausschließlich als mechanischer Träger dient. TUROWA-POLLAK und DSIOMA[6] beobachten nämlich, daß bei Steigerung der Menge an Phosphorsäure die Wirksamkeit nur bis zu einer bestimmten Grenze und nicht weiter steigt. Wahrscheinlich kommt dies weniger von einer Verminderung des Adsorptionsvermögens der Kohle für die reagierenden Stoffe durch die Imprägnierung mit Phosphorsäure, als vielmehr von der Herabsetzung der Porosität und damit der katalytisch wirkenden Oberfläche des Kontakts.

2. Silikagel-Kontakte.

Wichtiger als die Verwendung von Aktivkohle als Träger scheint die von Silikagel zu sein, gemessen an der Zahl der wissenschaftlichen Untersuchungen und der technischen Anwendungen. Silikagel ist eine Verbindung, die nicht, wie Aktivkohle, in Berührung mit oxydierenden Mitteln angegriffen wird. Kohle kann nämlich bei hoher Temperatur vergast und so teilweise oder ganz

---

[1] B. NEUMANN, W. STAUER, R. DOMKE: Angew. Chem. **39** (1926), 374. — I. G. SCHTSCHERBAKOW, A. E. NIKONOWA: Technik des Urals **7** (1931), 20.

[2] H. I. WATERMAN, J. F. CLAUSEN, A. J. TELLENERS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** (1935), 701. — Y. KOSAKA, T. DAN: J. Soc. chem. Ind. Japan **44** (1941), 21B.

[3] P. C. CONDIT: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 1704.

[4] W. J. PIOTROWSKI, J. WINKLER: Przemysł chem. **15** (1931), 25.

[5] M. B. TUROWA-POLLAK, A. A. BALANDIN, M. S. MERKUROWA, M. W. GUSSEWA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 1454.

[6] M. B. TUROWA-POLLAK, W. F. DSIOMA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **9** (1936), 696.

[7] A. D. SINGH, N. W. KRASSE: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 909. — S. L. LELTSCHUK, A. S. KARPOW: Org. chem. Ind. URSS **7** (1940), 210.

[8] A. J. JAKUBOWITSCH: J. angew. Chem. URSS **19** (1946), 973.

[9] A. A. BALANDIN, M. NESWISHASKY: Wiss. Ber. Moskauer staatl. Univ. **2** (1934), 233.

als Träger vernichtet werden, wenn an der Katalyse Wasser, Kohlendioxyd, Sauerstoff oder andere Oxydationsmittel beteiligt sind. Das ist ein beachtlicher Vorteil zugunsten des Silikagels, da ja die technisch wichtigen Reaktionen, in denen diese Oxydationsmittel zugegen sind, sehr zahlreich sind. So erklärt es sich, daß in der technischen Praxis Katalysatoren auf Kieselgel einen beträchtlichen Anwendungsbereich haben (siehe z. B. Vanadiumoxyd auf Kieselgel) im Gegensatz zu Kohlekontakten.

Freilich existieren keine vergleichenden Arbeiten, die festzustellen erlauben, ob in Fällen, wo beide Träger verwendbar sind, die Wirksamkeit mit Silikagel höher wäre als mit Aktivkohle. Auf eine solche mögliche Überlegenheit können natürlich verschiedene Faktoren Einfluß haben, darunter vor allem die Herstellungsmethode und der Typus der benutzten Testreaktion.

Kontakte auf Kieselgel können auf zwei verschiedene Arten dargestellt werden. Entweder wird der Katalysator gleichzeitig mit dem Kieselgel dargestellt, oder aber er wird auf schon vorgebildetem Kieselgel niedergeschlagen. Die erste Methode wird z. B. durchgeführt, indem man eine doppelte Umsetzung eines Alkalisilikats mit einer Lösung des als Katalysator zu benutzenden Metalls ausführt. Diese Lösung wird häufig angesäuert, um eine unerwünschte Ausfällung der Kieselsäure schon beim Zusammengießen zu vermeiden und dafür zuerst ein Hydrosol zu erhalten, das dann in ein homogenes Hydrogel übergeht. In manchen Fällen setzt man zu dem frisch abgeschiedenen Metallhydroxyd eine Lösung von Natriumsilikat zu und säuert so weit an, daß die Kieselsäure sich gerade abscheidet. Im Fall der Edelmetalle kann man auch von einer kolloidalen Lösung der Metalle ausgehen, der man die Natriumsilikatlösung zusetzt und die man dann ansäuert. Man hat auch als Herstellungsmethode des Silikagels die langsame Hydrolyse eines Alkylsilikats benutzt, besonders von Äthylorthosilikat, dem ein Salz des als Katalysator wirkenden Metalls (z. B. Platinchlorid) zugesetzt wird[1]. Diese gleichzeitige Ausfällung der Kieselsäure mit dem Kontaktstoff hat den Nachteil, daß sie häufig inhomogene Produkte liefert. Um das zu vermeiden, kann man manchmal den Katalysator mit einem Kieselsäuresol anteigen und dann trocknen. Man kann auch, etwa durch Ansäuern von Natriumsilikat, eine kolloidale Lösung von Kieselsäure erhalten und dieser, ohne sie vorher durch Dialyse zu reinigen, eine Lösung eines Salzes des Metalles zusetzen, das man als Katalysator benutzen will. Wenn dann das Kieselsäuregel geronnen ist, setzt man erst ein Reagens zur Zersetzung des Salzes zu, z. B. Ammoniak, wenn ein Hydroxyd niederzuschlagen ist (z. B. $Fe[OH]_3$ aus $FeCl_3$), oder eine Säure, wenn eine saure Verbindung zu fällen ist (V_2O_5 aus Natriumvanadat). Dann trocknet man bei 100°, wäscht und trocknet nochmals.

Die zweite Methode dagegen geht von Silikagel aus und *imprägniert* es mit den katalysierenden Stoffen. Man kann es z. B. mit einer Salzlösung tränken, aus der man dann das Hydroxyd mit Alkali ausfällt. Man kann das Silikagel auch mit der Lösung eines leicht zersetzlichen Salzes, z. B. Ammoniumvanadat, anteigen und dann erhitzen. Endlich kann man es direkt mit einer kolloidalen Metallösung anteigen.

Eine interessante Methode[2] ist die, daß man am Silikagel ein reduzierendes Gas (CO oder H_2) adsorbieren läßt oder ein solches, das mit der Salzlösung reagieren kann (H_2S, NH_3), und dann mit einer Metallsalzlösung tränkt (im ersten Fall mit einem leicht reduzierbaren Salz, wie Platin- oder Palladiumchlorid). Auf diese Weise wird in den Poren des Silikagels eine dünne Schicht

[1] H. D. FOSTER, D. B. KEYES: Ind. Engng. Chem. **29** (1937), 1254.
[2] H. N. HOLMES, R. C. WILLIAMS: Colloid Sympos. Monogr. **6** (1928), 283.

aus Metall bzw. Hydroxyd, Sulfid usw. niedergeschlagen, die beträchtliche katalytische Wirkungen hat. So sind LATSHAW und REYERSON[1] durch Behandeln von Kieselgel mit Wasserstoff und dann mit Lösungen von Pt, Pd, Ag, Au, Cu zu höchst aktiven Katalysatoren gelangt, die die Hydrierung von Äthylen bei 0° und die Verbrennung von Wasserstoff schon bei −15° katalysieren (s. S. 661).

Nun kann man nach der ersten Methode der gleichzeitigen Darstellung von Katalysator und Kieselgel leicht einen Kontakt in großen Körnern bekommen, die man für Gasreaktionen benutzen kann. Nach der zweiten Methode, der Abscheidung des Katalysators auf dem Kieselgel, ist die Herstellung von großen Körnern schwieriger. Wenn man nämlich nicht geeignete Tricks und besondere Vorsichtsmaßnahmen anwendet, so hat Silikagel nach der Tränkung mit dem Fällungsmittel die Tendenz, zu zerbröckeln. Es ist jedoch zu betonen, daß nach der zweiten Methode der erhaltene Katalysator wirklich ein Trägerkontakt ist, während er sich bei der ersten Methode mehr einem verstärkten Katalysator annähert. So haben CHARMADARJAN und DACHNYUK[2] bei der Oxydation von SO_2 zu SO_3 gefunden, daß Kontakte aus Platin auf Kieselgel aktiver sind, wenn das Platin durch Reduktion eines Salzes auf dem Kieselgel niedergeschlagen wurde, als wenn Platin und Kieselsäure zugleich ausgefällt wurden. Dieser wesentliche Nachteil der Mitfällungsmethode beruht in diesem Fall sicher auf einer möglichen Überdeckung und Umhüllung des Katalysators durch das Kieselgel und damit Verminderung seiner freien Wirkoberfläche.

Auch beim Kieselgel hat, wie bei der Aktivkohle, das Adsorptionsvermögen großen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit des Kontakts, so daß diese mit ihm zunimmt. HOLMES, RAMSAY und ELDER[3] haben, wiederum bei der Oxydation von SO_2 zu SO_3, einen Katalysator studiert, der wie folgt gewonnen war: Kieselgel wurde mit einer Lösung von Platinchlorid getränkt, getrocknet, dann mit Formaldehyd befeuchtet und bis 100° zur vollständigen Reduktion des Chlorids zum Metall erwärmt. Sie finden, daß die Wirksamkeit eines solchen Katalysators von der Art des benutzten Kieselgels abhängt (Tabelle 72).

Tabelle 72. *Umwandlung von SO_2 zu SO_3 auf Pt-Silikagel bei 395° C.* (Nach HOLMES, RAMSAY und ELDER.)

mg Pt pro 5 g Silikagel	Prozent Umsatz	
	mit erdigem Gel	mit glasigem Gel
117,5	91,4	66,0
58,8	68,2	57,0
39,2	53,5	64,6
29,4	48,5	52,5
19,6	42,5	46,5
14,7	38,5	51,5
7,4	21,5	28,6

Danach war bei hohen Platingehalten ein erdiges Silikagel bei 395° wirksamer als ein glasiges, während bei kleinen Platingehalten das Verhältnis sich umdreht. Bei 440÷495° war hingegen der SO_2-Umsatz mit beiden Gelen fast derselbe. Da bei einem gekörnten Katalysator und strömendem Gas hauptsächlich die äußere Kornoberfläche katalytisch wirkt, so kann man die größere Wirksamkeit

[1] M. LATSHAW, L. H. REYERSON: J. Amer. chem. Soc. 47 (1925), 610.
[2] M. O. CHARMADARJAN, G. D. DACHNYUK: Ukrain. chem. J. 8 (1933), Wiss. T., 36.
[3] H. N. HOLMES, J. RAMSAY, A. L. ELDER: Ind. Engng. Chem. 21 (1929), 850.

des glasigen Gels bei kleinen Platingehalten so erklären, daß dieses eine höhere Oberflächenkonzentration an Platin aufweist, während sich beim erdigen Gel eine beträchtliche Menge des Platins im Korninneren ablagert und so dem Gasstrom weniger zugänglich wird.

CHARMADARJAN und DACHNYUK[1] wollen auch gefunden haben, daß saure Gele eine kleinere Wirksamkeit besitzen als neutrale. Interessant sind die Versuche von TSCHUFAROW, AGAFONOW, TATJEWSKAJA und KULPINA[2], die die Kontaktwirkung mit der Porosität des Silikagels vergleichen. Wenn die Porosität von 20 auf 70 % steigt, so steigt unter sonst gleichen Bedingungen die SO_3-Ausbeute von 42 % auf 98÷99 %. Wenn die Porosität von 20 % auf 50 bzw. 70 % zunimmt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit fünfmal bzw. zehnmal größer. Eine weitere Vermehrung der Porosität führt aber nur noch zu kleinen Veränderungen der Wirksamkeit und kann sogar eine Abnahme der Ausbeuten bewirken. Diese Zunahmen der Katalyse mit der Porosität lassen sich erklären, wenn man daran denkt, daß mit der Porosität auch die katalytisch wirkende Oberfläche (das heißt die Zahl der benutzbaren Aktivzentren) zunimmt, da das Platin eine größere Oberfläche für seine Abscheidung zur Verfügung hat. Außerdem erlaubt eine höhere Porosität auch eine leichtere Diffusion der reagierenden Gase ins Innere der Katalysatorkörner und damit eine größere Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivierungsenergie bleibt nämlich unverändert bei 18 kcal, wie groß auch die Porosität des Trägers sei. Dies bedeutet, daß die Wirksamkeit des einzelnen Aktivzentrums nicht zunimmt.

a) Metall-Silikagel-Kontakte.

Das Studium von Kontakten auf der Grundlage von Metallen auf Silikagel hat sich besonders zwei Arten von Versuchen zugewandt, nämlich Hydrierungen und verschiedenen Oxydationen (CO, H_2, CH_4, organische Stoffe) und der Reaktion von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd. Während jedoch im ersten Fall verschiedene Metalle angewandt wurden (Cu, Ni, Ag, Pt, Pd), handelt es sich im zweiten Fall immer ausschließlich um Platin.

Als Katalysatortypen haben sich diese Metalle auf Kieselgel immer sehr gut bewährt. Allerdings gibt es in der Literatur nur wenige Daten zum Vergleich mit anderen Kontakten, die dieselben Metalle auf anderen Trägern oder ganz ohne Träger enthalten, und so ist es nicht möglich, absolute Vergleiche zu ziehen. Indes sind die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse grundsätzlich wichtig, und deshalb werden wir uns ein wenig in ihre Beschreibung einlassen. Einige dieser Kontakte haben auch schon technische Anwendung erfahren.

Die allgemeinen Darstellungsmethoden sind schon erwähnt worden. Eine besonders interessante Art, Niederschläge von Pt, Pd, Ag, Au oder Cu auf Silikagel zu erhalten, ist die schon zitierte von REYERSON und Mitarbeitern[3]. Er entgast das Kieselgel bei 400° völlig im Vakuum, läßt dann Wasserstoff bei −20° adsorbieren und tränkt darauf mit einer Chloridlösung des niederzuschlagenden Metalles. Der adsorbierte Wasserstoff ist dann imstande, das Salz *in situ* zu reduzieren und eine sehr aktive Metallschicht zu bilden. Dies geht jedoch nur mit Edelmetallen, die elektronegativer sind als Wasserstoff, aber z. B. nicht mit Nickel.

---

[1] M. O. CHARMADARJAN, G. D. DACHNYUK: Ukrain. chem. J. 8 (1933), Wiss. T., 36.

[2] G. I. TSCHUFAROW, N. N. AGAFONOW, J. P. TATJEWSKAJA, K. I. KULPINA: J. physic. Chem. URSS 5 (1934), 936.

[3] M. LATSHAW, L. H. REYERSON: J. Amer. chem. Soc. 47 (1925), 610. — V. L. MORRIS, L. H. REYERSON: J. physic. Chem. 31 (1927), 1220.

Die so erhaltenen Katalysatoren sind sehr wirksam: Bei einer Raumgeschwindigkeit von 200÷600 Lit./Std. und pro Liter Katalysator katalysieren Platin und Palladium die Wasserbildung aus Knallgas quantitativ schon bei Zimmertemperatur und sogar unter 0°. Bei Kupfer beginnt die Reaktion schon bei 80° und wird bei 195° quantitativ, beim Silber sind die betreffenden Temperaturen 100° und 230° [1]. Die Oxydation des Methans setzt erst bei höheren Temperaturen ein, 200° bei Kupfer, 240° bei Platin, 330° bei Palladium, während Silber mindestens bis 400° unwirksam ist[2].

Auch bei der Hydrierung von Äthylen und Acetylen haben diese Katalysatoren gute Ergebnisse geliefert[3] (Tabelle 73). Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt jedoch stark bei zunehmendem Kohlenwasserstoffgehalt des Reaktionsgases und wird Null z. B. bei 75 % Äthylen. Nach REYERSON kommt dies daher, daß die Kohlenwasserstoffe am Katalysator stark adsorbiert werden, bei hoher Konzentration die Oberfläche völlig bedecken und so die Wirksamkeit vernichten.

Es ist bemerkenswert, daß man mit Platin wie mit Palladium aus Acetylen Äthan und Äthylen erhält, mit Palladium aber hauptsächlich Äthylen. Man beachte, daß auch YOSHIKAWA[4] beobachtet hat, daß mit Palladium auf Kieselgur die Hydrierung des Acetylens bei Äthylen stehenbleibt sowie daß während des zweiten Weltkrieges die Deutschen Palladium auf Kieselgel zur Gewinnung von Äthylen aus Acetylen technisch verwendet haben[5].

Wegen dieser hervorragenden Aktivität ist Platin auf Kieselgel (0,075% Platin) auch für die Gasanalyse vorgeschlagen worden, da es die vollständige Verbrennung von Wasserstoff schon bei 100° erlaubt, wo weder Kohlenoxyd noch Kohlenwasserstoffe angegriffen werden[6].

Tabelle 73. *Äthylenhydrierung an Platin, Palladium und Kupfer auf Silikageträger.* (Nach MORRIS und REYERSON.)
Raumgeschwindigkeit 1 Lit./Std. und Gramm Katalysator, Gaszusammensetzung 75% H_2, 25% C_2H_4.

Temperatur °C	Prozent Umsatz		
	Pd	Pt	Cu
240	94,0	98,3	59,9
150	97,7	98,5	54,7
90	99,3	98,5	51,6
60	99,7	98,8	32,0
30	99,7	98,8	13,5
0	99,3	98,8	18,3

Demgegenüber hat sich Nickel auf Kieselgel nicht als guter Katalysator für der Hydrierung organischer Verbindungen erwiesen. Deutlich überlegen scheint das später zu besprechende Nickel auf Kieselgur zu sein (s. S. 668).

---

[1] L. E. SWEARINGEN, L. H. REYERSON: J. physic. Chem. **32** (1928), 113.
[2] L. H. REYERSON, L. E. SWEARINGEN: J. physic. Chem. **32** (1928), 192.
[3] V. L. MORRIS, L. H. REYERSON: J. physic. Chem. **31** (1927), 1220, 1332.
[4] K. YOSHIKAWA: Bull. chem. Soc. Japan **7** (1932), 201.
[5] J. PIRIE: Ind. Chemist **24** (1948), 231. — T. TIMELL: Tekn. Tidskr. **76** (1946), 578.
[6] K. A. KABE, E. J. ARVESON: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **5** (1933), 110. — K. A. KABE, E. B. BROOKBANK: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **6** (1934), 35.

Jedoch hat Nickel auf Silikagel historische Bedeutung, da es zu den ersten Katalysatoren gehörte, die Haber[1] für die Ammoniaksynthese einsetzte.

Die wichtigsten Katalysatoren auf Silikagel sind jedoch die mit Platin, die auch technisch für die Oxydation von Schwefeldioxyd benutzt werden und zum erstenmal in Amerika[2] vorgeschlagen und studiert wurden. Ein solcher Kontakt hat nämlich merkliche Vorteile gegenüber Platin-Asbest und Platin-Magnesiumsulfat[3]. In erster Linie ist seine Herstellung bemerkenswert einfach, ferner ist er von beachtlicher mechanischer Festigkeit und leicht in gleich großen Körnern erhältlich. Endlich ist er weniger feuchtigkeitsempfindlich, indem Feuchtigkeit nur eine vorübergehende Wirkungsminderung hervorbringt. Die Ausbeuten je Einheit der Platinmenge sind bei diesem Katalysator am größten: $12000 \div 18000$ kg H_2SO_4 je kg Pt in 24 Stunden.

Die Herstellung kann, wie schon gesagt, so geschehen, daß Platin durch Reduktion aus einem Salz auf Silikagel niedergeschlagen wird, oder auch so, daß Platin und Kieselsäure gleichzeitig gefällt werden. Jedoch soll nach der zweiten Methode der Katalysator weniger wirksam sein[4]. Wir haben schon den Einfluß der Porosität des Silikagels auf die katalytischen Eigenschaften dieser Kontakte bei der allgemeinen Besprechung der Silikagelkontakte (s. S. 559) erwähnt. Holmes, Ramsay und Elder[5] haben einen Katalysator durch Reduktion von Platinchlorid auf Silikagel mit Formaldehyd dargestellt und gefunden, daß bei einer bestimmten Temperatur der prozentische Umsatz mit dem Platingehalt des Kontakts ansteigt; während man aber mit kleinen Platinmengen $80 \div 85\%$ Umsatz erhält, braucht man zur Umsetzung weiterer Mengen von SO_2 zu SO_3 bedeutend höhere Platingehalte. Außerdem sinkt mit zunehmendem Platingehalt die Optimaltemperatur für die Reaktion (s. Abb. 66 und 67).

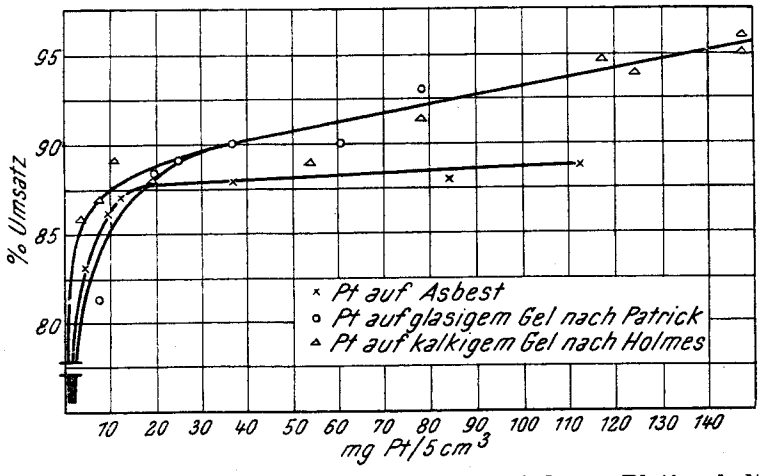


Abb. 66. Optimale SO_3-Ausbeute bei verschiedenem Platingehalt von Pt-SiO_2-Kontakten. (Nach Holmes, Ramsay und Elder.)

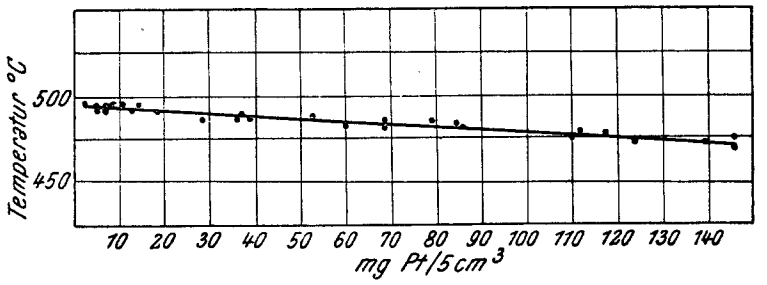


Abb. 67. Optimaltemperatur der SO_3-Synthese bei verschiedenem Platingehalt in Pt-SiO_2. (Nach Holmes, Ramsay und Elder.)

Um die Wirksamkeit dieses Katalysators noch weiter zu steigern, ist der Zusatz von anderen Verstärkern vorgeschlagen worden, wie Metallen oder Magnesium- und Aluminiumsulfat in Mengen bis zu 10% des Silikagels. Es gibt jedoch keine Publikationen

[1] F. Haber, V. Cordt: Z. anorg. allg. Chem. **43** (1905), 111; **44** (1905), 341.
[2] A. Henwood: US-Pat. 1309623. — L. H. Reyerson: US-Pat. 1547236 vom 28. Juni 1925. — *Silicagel Corp.*: US-Pat. 1683694 vom 24. Mai 1924.
[3] F. Mayer: Angew. Chem. **37** (1924), 36.
[4] M. O. Charmadarjan, G. D. Dachnyuk: Ukrain. chem. J. 8 (1933), Wiss. T., 36.
[5] H. N. Holmes, J. Ramsay, A. L. Elder: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 850.

darüber, und so können über diese Kontaktpräparate keine sicheren Angaben gemacht werden.

Die hohen Ausbeuten, die man, wie erwähnt, mit diesem Kontakttypus bei nur minimalem Platinverbrauch erreicht, haben ihn für lange Zeit zum Prototyp der Katalysatoren gemacht. Heute ist er durch die Vanadiummasse verdrängt worden, die etwas unwirksamer, aber viel billiger ist. Nichtsdestoweniger behält er auch heute noch die Kennzeichen eines der wirksamsten bekannten Kontakte und auch seine historische grundlegende Wichtigkeit, die er für die Entwicklung der chemischen Industrie im allgemeinen und der katalytischen im besonderen besitzt.

b) Kontakte aus Metalloxyden, Säuren oder Salzen auf Silikagel.

Die Verwendung von Silikagel als Träger für Metalloxyde ist schon in verschiedenen Fällen versucht worden. In der technischen Praxis hat sich aber nur ein einziger dieser Katalysatoren bewährt: der mit Vanadiumoxyd für die Schwefelsäurekatalyse. Wir haben von ihm auch schon bei den Verstärkerkontakten (S. 612) gesprochen. Unter den anderen Oxyden ist das am meisten untersuchte Aluminiumoxyd auf Kieselgel, das sich als guter Katalysator für die Polymerisation von Olefinen erwiesen hat; es soll der besten Florida-Erde 20mal überlegen sein, und wenn man in Gegenwart von HCl arbeitet, so soll seine Wirksamkeit noch weiter steigen[1]. Diese Wirkung des Chlorwasserstoffs haben auch NATTA und BACCAREDDA[2] beobachtet, die, wie wir schon bei den Oberflächenverstärkern (S. 633) vermerkten, Aluminiumoxyd allein zur Dimerisierung von Isobutylen verwandten. Auch Phosphorsäure auf Kieselgel ist für die Polymerisation von Olefinen[3] benutzt worden.

Abgesehen von der Benutzung mit anderen Oxyden (Fe_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2 usw.) für verschiedene Reaktionen geringeren Interesses, hat Silikagel sich als Träger von Molybdänoxyd oder -sulfid in Katalysatoren zur Hydrierung von Ölen und Teeren gut bewährt, da es ein besserer Träger ist als Bimsstein usw.[4] Auch hier ist, wie wir schon bei Nickel gesehen haben, der meistens verwendete Träger Kieselgur.

Die wichtigste Stelle unter diesen Kontakten nimmt, wie schon gesagt, Vanadiumoxyd auf Kieselgel ein. Dieser Katalysator ist zum erstenmal von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*[5] patentiert worden. In der Folge wurde er durch Zusatz anderer Oxyde (Alkalien, Erdalkalien, Silber, Kupfer usw.) beträchtlich verbessert. Er hat zwei beachtliche Vorzüge: den viel niedrigeren Preis gegenüber Platin und die geringere Giftempfindlichkeit für Arsen und für Feuchtigkeit; dafür hat er allerdings nicht die hohe Wirksamkeit wie Platin auf Silikagel und erfordert deshalb etwas umfänglichere Anlagen.

Außer der Oxydation von Schwefeldioxyd dient dieser Katalysator auch zur

---

[1] G. H. GAYER: Ind. Engng. Chem. **25** (1933), 1122. — H. I. WATERMANN, J. J. LENDERTSEE, A. J. DE KOK: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934), 1151. — H. I. WATERMANN, J. J. LENDERTSEE: Trans. Faraday Soc. **32** (1935), 251. — B. A. KASANSKI, M. I. ROSENGART: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1941**, 115.

[2] G. NATTA, M. BACCAREDDA: Atti Congr. int. Chim., X Congr., Roma **5** (1938), 970; Riv. ital. Petrolio Nr. 65 (1938), 14; Chim. e Ind. **21** (1939), 393.

[3] V. N. IPATIEFF, E. EGLOFF: Oil Gas J. **33** (1935), 31. — V. N. IPATIEFF: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 1067. — V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, E. EGLOFF: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 1077. — K. PETERS, K. WINZER: Brennstoff-Chem. **17** (1936), 366.

[4] G. ROBERTI: Wld. Petroleum Congr. 1933 Proc. **2** (1934), 326.

[5] *Badische Anilin- und Sodafabrik:* D.R.P. 291792 vom 10. Oktober 1913.

Oxydation organischer Stoffe, besonders des Naphthalins zu Phthalsäure und des Anthrazens zu Anthrachinon.

Schon bei den verstärkten Kontakten (S. 612) haben wir die Anwendung von Verstärkern besprochen; besonders haben Alkalien (K_2O und Na_2O) großen Einfluß auf die Wirksamkeit. NEUMANN[1] konnte in diesem Zusammenhang zeigen, daß die Wirksamkeit der besten nach den verschiedenen Patenten gewinnbaren Katalysatoren gerade gleich der von Natriumvanadat ist.

Die *Herstellung* kann auf zweierlei Weise geschehen: die erste Methode besteht in der Fällung von Vanadiumoxyd auf Silikagel oder auch der Tränkung mit Ammoniumvanadat und Erhitzen, Tränkung mit Natriumvanadat und Ansäuern oder endlich Tränkung mit Vanadiumsalzen (Oxychlorid), die dann durch Erhitzen im Luftstrom zersetzt werden. Dieser Methode wurde dann zuerst von Amerikanern[2] und dann von Russen[3] die Herstellung durch Zusammenfällung von V_2O_5 und SiO_2 durch Ansäuern einer Alkalivanadat- und -silikatlösung entgegengestellt. Das Produkt ist eine komplexe Silikovanadinsäure, die mit dem Namen Vanadiumzeolith bezeichnet wird und von der wir schon bei den verstärkten Kontakten (S. 614) gesprochen haben. Es handelt sich nämlich hier eher um einen verstärkten als um einen Trägerkatalysator. Dies geht sowohl aus der Herstellungsmethode hervor als auch daraus, daß hier wirklich das Vanadiumoxyd mit der Kieselsäure chemisch zu einem gemischten Anhydrid verbunden zu sein scheint.

Nach ADADUROW und BORESSKOW[3] hat ein so hergestellter Kontakt bessere Ergebnisse geliefert als ein nach der ersten Methode dargestellter, vielleicht gerade weil hier die Kieselsäure nicht nur als Träger, sondern als Verstärker wirkt. Während der nach der ersten Methode dargestellte Kontakt bei $400 \div 425°$ eine Oxydation von $96{,}5 \div 97{,}8\%$ gab, lieferte ein Vanadiumzeolith unter denselben Bedingungen $99{,}4 \div 99{,}8\%$. Es ist freilich unbekannt, ob die beiden Kontakte denselben Gehalt an V_2O_5 aufwiesen.

Man hat Silikagel auch als Träger für einige Salze verwandt, besonders Metallchloride in Katalysatoren für die Addition von Chlorwasserstoff an äthylenische und acetylenische Kohlenwasserstoffe[4]. Wir werden aber darüber auf S. 717 gelegentlich der an Trägern adsorbierten Katalysatoren sprechen, da diese Salze nur aktiv sind, wenn sie auf Silikagel adsorbiert sind.

3. Kontakte auf Kieselgur.

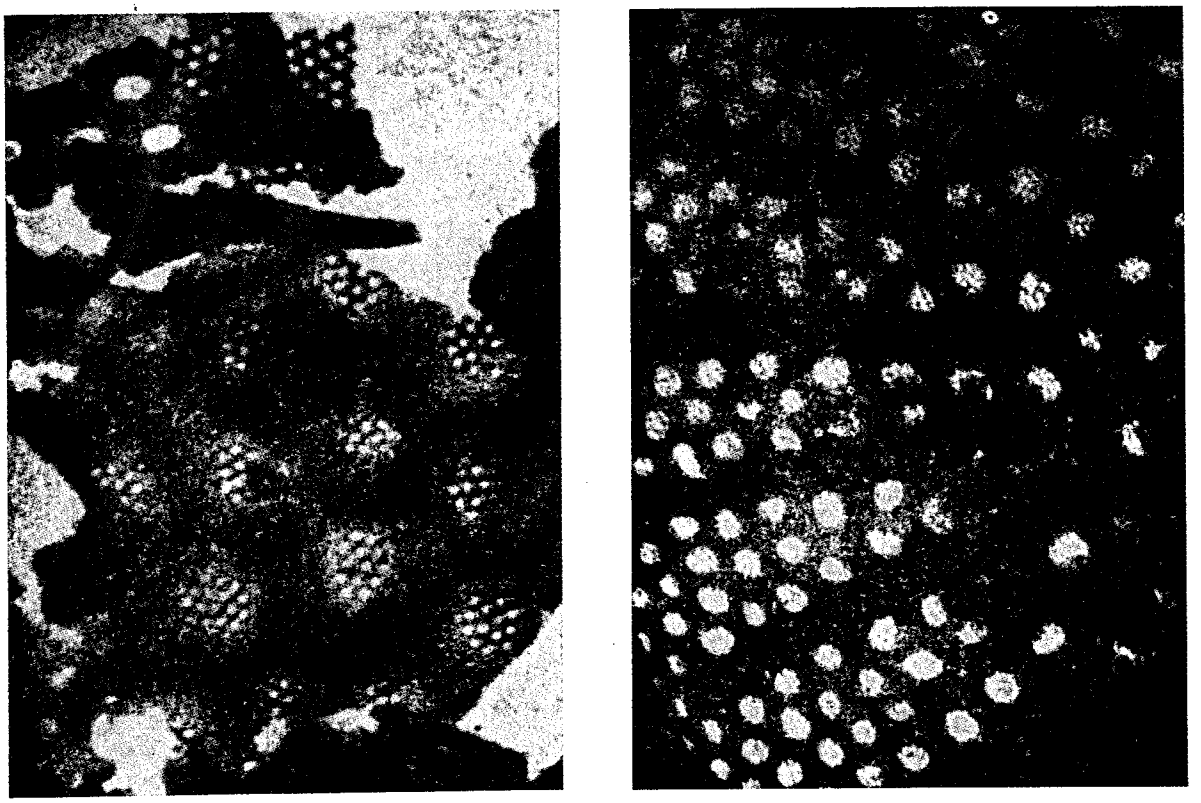
Mit dem Namen Kieselgur (oder auch Diatomeenerde) bezeichnet man im allgemeinen eine feinkörnige Erde, die aus Skeletten von Diatomeen oder Radiolarien besteht und in oft ziemlich ausgedehnten Lagerstätten von Meeres- oder Seeablagerungen vorkommt. Diatomeen sind eine Art von Algen, die sich mit einem Kieselskelett bekleiden, das meist aus zwei Halbschalen besteht. Nach dem Tod der Pflanze sinkt dieses Skelett auf den Grund. Große Lagerstätten gibt es in Algier, in Europa (Deutschland, Österreich, Italien, Rußland) und vor allem in Amerika[5]. Was die chemische Konstitution der Kieselgur angeht, so besteht sie im wesentlichen aus kristallisierter Kieselsäure mit Zumischung (je nach der

---

[1] B. NEUMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 589.
[2] A. O. JÄGER: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 627.
[3] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: Ukrain. chem. J. **4** (1930), 259.
[4] L. G. BROUWER, J. P. WIBAUT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934), 1001. — J. P. WIBAUT, J. v. DALFSEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** (1932), 636.
[5] Wegen genauerer Angaben über Lagerstätten und Gewinnung von Kieselgur s. F. KAINER: Kieselgur (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft 32, Stuttgart, 1951).

Herkunft) von anderen Metalloxyden in kleiner Menge, wie Eisen- und Aluminiumoxyd, Erdalkalien, Alkalien und so weiter. Manchmal enthält sie auch organische Verunreinigungen.

Physikalisch gesehen ist Kieselgur ein sehr feines Pulver, das im Mikroskop Körner von allen Formen zeigt, regelmäßige und unregelmäßige, häufig durchsetzt von Hohlräumen, die die Oberfläche beträchtlich vergrößern. Diese Struktur zeigt sich sehr schön in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von ANDERSON, MCCARTNEY, HALL und HOFER[1] und von PERNOUX[2], die das Vorliegen von Poren vom Durchmesser $15 \div 100$ Å festgestellt haben (Abb. 68). Wegen dieser physi-



a *b*

Abb. 68. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselgurproben, 20000fach. a) Amerikanische Kieselgur, b) Katalysator aus einer deutschen Kieselgur. (Nach ANDERSON und Mitarbeitern.)

kalischen Beschaffenheit besitzt Kieselgur erhebliches Adsorptionsvermögen und wird deshalb schon lange als Filtrier- und Entfärbungsmittel verwandt.

Die Verwendung der Kieselgur als Träger für Katalysatoren scheint zum erstenmal im Jahre 1878 von CLEMENS WINKLER in einem Patent (D.R.P. 4566) erwähnt zu sein, um einen Platinkatalysator für die Oxydation von Schwefeldioxyd zu gewinnen.

Kieselgur empfiehlt sich als Katalysatorträger durch seine große Porosität und bedeutende Wärmebeständigkeit. Jedoch hat es nur geringe Wärmeleitfähigkeit, was in manchen Fällen (Reaktionen in Gasphase) ein Nachteil sein kann, da es keine rasche Entfernung der Reaktionswärme ermöglicht. Die physikalisch-chemischen Kenntnisse über Kieselgur sind in den letzten Jahren vertieft

[1] R. B. ANDERSON, J. T. MCCARTNEY, W. K. HALL, L. J. E. HOFER: Ind. Engng. Chem. **39** (1950), 1618.

[2] E. PERNOUX: J. Chim. physique **47** (1950), 233; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228** (1949), 1646.

worden, da es als Träger für zahlreiche Katalysatoren, insbesondere Hydrierkontakte und FISCHER-TROPSCH-Kontakte, sehr wichtig geworden ist. Außer den elektronenmikroskopischen sind auch röntgenographische Untersuchungen und Messungen der spezifischen Oberfläche durch Gasadsorption durchgeführt worden, insbesondere von ANDERSON und Mitarbeitern[1] sowie von TEICHNER[2]. Der erstgenannte hat eine große Zahl von Kieselguren verschiedener Herkunft untersucht und hat gefunden, daß es sich meist um amorphe Kieselsäure mit einer Oberfläche von $15 \div 37$ m^2/g handelt. Bei Trocknung bei hoher Temperatur kristallisiert das Siliciumdioxyd als Cristobalit und die spezifische Oberfläche fällt auf $2 \div 6$ m^2/g. Auch das Elektronenmikroskop zeigt einen merklichen Unterschied zwischen nativer und calcinierter Kieselgur.

Nicht alle Arten von Kieselgur sind jedoch für die Herstellung von Mischkontakten[3] geeignet, wahrscheinlich wegen der Beimengungen, die sie enthalten. Häufig wird deshalb in den Patenten bzw. Arbeiten angeführt, daß es sich um Kieselgur einer bestimmten Herkunft handelt. So wollen z. B. BOTKOWSKAJA und ARTAMONOW[4] bei Nickel auf Kieselgur gefunden haben, daß die Wirksamkeit umgekehrt proportional dem Gehalt des Trägers an in Natronlauge löslicher Kieselsäure sei und bei Zunahme der in Schwefelsäure löslichen Bestandteile zunehme.

Diese Beimengungen können im allgemeinen durch Waschen mit Salzsäure in der Wärme entfernt werden. Nicht immer aber ist eine gewaschene Kieselgur besser als eine ungewaschene. Im allgemeinen beobachtet man sogar, daß die Beimengungen eine günstige Wirkung haben (außer wenn sie selbst eine ungewünschte katalytische Wirkung in Richtung von Nebenreaktionen ausüben) und daß Katalysatoren aus nichtsäuregewaschener Kieselgur eine höhere Wirksamkeit haben als solche aus gereinigter. Dies liegt an einer Verstärkerwirkung der Beimengungen. So hat man bei der Fällung von Metallen auf Kieselgur beobachtet, daß man mit gereinigter Kieselgur dann viel bessere Kontakte erhält, wenn während der Fällung des Katalysators auch eine Mitfällung der Salze stattfindet, die bei der Säurewaschung aus der Kieselgur selbst extrahiert worden sind[5].

Die elektronenmikroskopische Untersuchung und die Messung der Gasadsorption an säuregewaschener Kieselsäure durch TEICHNER[2] und PERNOUX[6] haben gezeigt, daß bei dieser Behandlung die Löcher in der Kieselgur sich mit gelatinöser Kieselsäure bedecken und so zum größten Teil verstopfen, während die Masse ihre spezifische Oberfläche um 50% vergrößert. Dies wäre eine gute Erklärung für die Tatsache, daß man mit gewaschener Kieselgur meistens wenig wirksame Katalysatoren erhält. Der Niederschlag des Katalysators wird nunmehr nur oberflächlich und die Körnchen, die jetzt nicht mehr in den Poren der Kieselgur sitzen, sind nicht mehr so gut isoliert und können leichter sintern. Durch eine Alkalibehandlung nach der Säurewaschung wird die gelatinöse

---

[1] R. B. ANDERSON, J. T. MCCARTNEY, W. K. HALL, L. J. E. HOFER: Ind. Engng. Chem. **39** (1950), 1618.

[2] S. TEICHNER: J. Chim. physique **47** (1950), 229; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228** (1949), 1644.

[3] J. T. EIDUSS, B. A. KASANSKI, N. D. ZELINSKY: Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1941**, 27.

[4] E. BOTKOWSKAJA, P. ARTAMONOW: Öl- u. Fett-Ind. URSS **11** (1935), 468.

[5] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 586. — A. MOSCHKIN, A. ARTEMOW: Öl- u. Fett-Ind. URSS **1932**, Nr. 4/5, 27.

[6] E. PERNOUX: J. Chim. physique **47** (1950), 233; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228** (1949), 1646.

Kieselsäure entfernt, die Poren erscheinen wieder frei und die spezifische Oberfläche wird wieder kleiner. Allerdings geht aus den Daten der Literatur nicht hervor, ob sich durch diese doppelte Vorbehandlung die Kontakteigenschaften auch bessern.

a) Metallkatalysatoren auf Kieselgur.

Die Verwendung von Kieselgur als Träger ist besonders im Fall der metallischen Hydrierkatalysatoren entwickelt worden. Es genüge, zwei Fälle anzuführen, um die Bedeutung zu zeigen, die die Anwendung dieser Träger gewonnen hat: in erster Linie die Herstellung von Nickelkatalysatoren für die Fetthärtung und für zahlreiche andere Hydrierungen; an zweiter Stelle die Herstellung gemischter Katalysatoren aus Co, Cu, Fe, Ni mit nichtreduzierbaren Oxyden (Th, U, Mn usw.) für die Benzinsynthese nach FISCHER-TROPSCH.

Außerdem sind noch verschiedene andere Kontakte studiert worden; Platin auf Kieselgur ist der erste Katalysator mit diesem Träger, der patentiert wurde, und zwar, wie schon gesagt, von CL. WINKLER 1878 für die Herstellung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Luft. Palladium auf Kieselgur wurde von YOSHIKAWA[1] in der Acetylenhydrierung studiert; es scheint, daß man mit diesem Katalysator die Hydrierung beim Äthylen anhalten könnte und so nicht oder nur langsam dieses zum Äthan hydriert, analog wie wir dies schon bei Palladium auf Kieselgel (S. 661) sahen.

Kupfer auf Kieselgur ist nicht nur, wie oben gesagt (S. 651), in Mischung mit Nickel, sondern auch rein für verschiedene Hydrierungsversuche benutzt worden (Acetylen von FISCHER und PETERS[2], Fettsäuren zu Alkoholen von ODA[3], gesättigte Öle zu ungesättigten von MIYAKE[4], Äthylen von HARTER[5], Furfurol von NATTA, RIGAMONTI und BEATI[6]). Nach NATTA und PARRAVANO[7] soll bei der Hydrierung des Acetylens Kupfer auf Kieselgur eine selektive Wirkung haben in Richtung auf Äthylen; jedoch entsteht auch viel Cupren und die Aktivität fällt rasch. KATSUMO[8] hat denselben Katalysator bei der Dehydrierung von Isopropylalkohol zu Aceton benutzt und eine optimale Wirkung bei dem Verhältnis Cu : Kieselgur = 1 : 2 gefunden. Jedoch hat dieser Katalysator den allen kupferreichen Katalysatoren gemeinsamen Nachteil einer leichten Sinterung des Kupfers, die schon während der Reduktion seines Oxyds wegen des exothermen Charakters der Reduktion selbst stattfinden kann (Tabelle 27; S. 515). Auch PEASE und STEWART[9] finden bei der Hydrierung von Äthylen an Metallen (Ni, Co, Fe, Cu, Ag) auf Kieselgur, daß Kupfer auf Träger ein schwächerer Katalysator ist als ohne Träger.

Aus diesem Grunde finden auch mehrere Autoren, daß bei der Hydrierung in flüssiger Phase ein vorher nicht reduzierter Katalysator besser sei als ein reduzierter. Im ersten Fall nämlich wird die Reduktion des Oxyds gleichzeitig mit der Hydrierungsreaktion vorgenommen, und die entwickelte Reduktionswärme kann sofort von der zu hydrierenden Flüssigkeit aufgenommen werden.

---

[1] K. YOSHIKAWA: Bull. chem. Soc. Japan **7** (1932), 201.
[2] F. FISCHER, H. PETERS: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 286.
[3] R. ODA: J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (1932), 349 B.
[4] R. MIYAKE: J. pharmac. Soc. Japan **68** (1948), 32, 33.
[5] G. HARTER: J. Soc. chem. Ind. **51** (1932), 323 T.
[6] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Chim. e Ind. **23** (1941), 117.
[7] G. NATTA, G. PARRAVANO: Unveröffentlicht.
[8] M. KATSUMO: J. Soc. chem. Ind. Japan **46** (1943), 20 B.
[9] E. N. PEASE, L. STEWART: J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 2783.

Einige andere Verfasser[1] erhielten auch gute Resultate durch Zusatz von Verstärkern (Al_2O_3, ThO_2, Cr_2O_3), die hohe Schmelzpunkte besitzen.

Kieselgur für Träger von Metallkontakten wird im allgemeinen zuerst gründlich mit Salzsäure gewaschen, um die Begleitoxyde zu entfernen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob diese Behandlung die Eigenschaften des Katalysators verbessert, denn, wie schon gesagt, scheinen die durch Waschen der Kieselgur mit Salz- oder Salpetersäure erhaltenen Kontakte weniger aktiv zu sein als die aus roher. Diese gründliche Waschung kann jedoch nützlich sein, um Calciumsulfat zu entfernen, das manchmal in der Kieselgur enthalten ist und während der späteren Reaktion mit Wasserstoff bei hoher Temperatur zu Schwefel reduziert werden und dann als Gift wirken kann.

Nickel auf Kieselgur war für die Fetthärtung schon in den ersten Anfängen dieses Industriezweiges, nämlich 1905, von MARKEL[2] vorgeschlagen worden. Es ist der am gründlichsten studierte Kieselgurkatalysator (besonders dank der ersten Arbeiten von ARMSTRONG und HILDITCH[3] und später der von ADKINS und Mitarbeitern in Amerika[4] sowie KAILAN und Mitarbeitern in Österreich[5]).

Während jedoch ADKINS den Katalysator bei der Hydrierung verschiedener organischer Stoffe untersuchte und besonders dem Einfluß von Herstellungsmethode und Verstärkerzusatz nachging, haben die anderen vor allem die Fetthydrierung (Fettsäurehydrierung) und KAILAN die Kinetik und ähnliche Probleme der Hydrierung untersucht. Weitere Arbeiten stammen von WATERMANN und Mitarbeitern[6] über verschiedene Hydrierungen, von anderen über die Acetylenhydrierung[7] und über die Reaktion des Wasserstoffs mit Kohlenoxyd zu Methan[8].

Die Wirksamkeit dieser Katalysatoren ist sehr beachtlich und man hat damit die verschiedensten Hydrierungen, auch abbauende Hydrierungen, durchführen können; Messungen der Aktivierungsenergie sind jedoch nicht veröffentlicht worden, obwohl einige Verfasser[9] die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt haben. Immerhin hat man feststellen können, daß schon bei 60÷80° die Hydrierung der Doppelbindungen der Ölsäure mit

---

[1] S. TSUTSUMI: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 360.

[2] K. E. MARKEL, s. F. KRCZIL: Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, S. 36, 365. Leipzig, 1938.

[3] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **99** (1921), 490; **103** (1923), 586.

[4] H. ADKINS, H. I. CRAMER: J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 4349. — H. ADKINS, L. W. COWERT: J. physic. Chem. **35** (1931), 1684. — L. W. COWERT, R. CONNOR, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1651. — H. ADKINS, R. CONNOR, H. CRAMER: J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 5192. — H. ADKINS: Reaction of Hydrogen with Organic Compounds. Madison, Wisconsin, 1937.

[5] A. KAILAN, H. CH. HARDT: Mh. Chem. **58** (1931), 307. — A. KAILAN, F. HARTEL: Mh. Chem. **70** (1937), 329. — A. KAILAN, O. STÜBER: Mh. Chem. **62** (1933), 90. — A. KAILAN, O. KOHBERGER: Mh. Chem. **59** (1932), 16.

[6] G. F. SCHOREL, A. J. TULLENERS, H. I. WATERMANN: J. Instn. Petroleum Technologists **18** (1932), 179. — A. DROS, A. J. TULLENERS, H. I. WATERMANN: J. Instn. Petroleum Technologists **19** (1933), 784. — H. I. WATERMANN, J. F. CLAUSEN, A. J. TULLENERS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934), 821, 701. — H. I. WATERMANN, M. J. TUSSENBROEK: J. Soc. chem. Ind. **50** (1931), 227 T. — H. I. WATERMANN, J. A. DIJK: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50** (1931), 279.

[7] K. YOSHIKAWA: Bull. chem. Soc. Japan **7** (1932), 201. — F. FISCHER, K. PETERS: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 286. — P. ACKERMANN: Brennstoff-Chem. **18** (1937), 357.

[8] M. TANAKA: Chemiker-Ztg. **48** (1924), 25. — C. PADOVANI, F. FRANCHETTI: Acqua e Gas **24** (1935), 57. — W. P. KAMSOLKIN, A. W. AWDEJEWA: J. chem. Ind. URSS **10** (1934), Nr. 6, 40. — F. FISCHER, H. TROPSCH, P. DILTHEY: Brennstoff-Chem. **6** (1925), 265. — E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 25.

[9] A. KAILAN, F. HARTEL: Mh. Chem. **70** (1937), 329.

beachtlicher Geschwindigkeit verläuft und daß sich Aceton und einige Aldehyde schon wenig über Atmosphärendruck und schon unterhalb 100° hydrieren lassen.

Für die *Herstellung* dieser Katalysatoren gibt es verschiedene Arten, entweder Tränken von Kieselgur mit Nickelnitrat, Erhitzen und Reduzieren, oder Anteigen von Kieselgur mit Nickelnitrat, Fällen mit Alkalicarbonat (oder Hydroxyd), Waschen, Trocknen und Reduzieren. Die letzte ist die von ADKINS[1] empfohlene Methode. Er beschreibt sie für einen Katalysator, den er als sehr wirksam befunden hat, folgendermaßen: 85 g Nickelnitrat und 80 cm³ Wasser werden in einem Mörser mit 50 g säuregewaschener Kieselgur 40÷60 Minuten lang verrieben, bis eine homogene Masse entsteht. Diese wird in eine Lösung von 34 g Ammoniumcarbonat in 200 cm³ Wasser eingetragen. Man filtriert dann, wäscht und trocknet bei 110°. Kurz vor dem Gebrauch wird eine Stunde lang mit Wasserstoff bei 450° reduziert.

Tabelle 74. *Hydrierung von Aceton mit Nickel-Kieselgur verschiedener Herstellungsweise.* (Nach COWERT, CONNOR und ADKINS.)
1 Mol Aceton, 2 g Katalysator, 125° C, 125 atm Nickelgehalt des Katalysators ungefähr 13%.

Herstellungsmethode des Katalysators	Reduktionsdauer des Acetons min
Kieselgur + $Ni(NO_3)_2$ zur Na_2CO_3-Lösung hinzugefügt	16
Na_2CO_3-Lösung zu Kieselgur + $Ni(NO_3)_2$ hinzugefügt	30
$NaHCO_3$-Lösung zu Kieselgur + $Ni(NO_3)_2$ hinzugefügt	25
$(NH_4)_2CO_3$-Lösung zu Kieselgur + $Ni(NO_3)_2$ hinzugefügt.....	20
Kieselgur + $Ni(NO_3)_2$ zu $(NH_4)_2CO_3$-Lösung hinzugefügt.....	23

Ebenfalls nach ADKINS gibt die Anwendung von Natriumcarbonat oder -bicarbonat bei der Herstellung des Katalysators in vielen Fällen schlechtere Ergebnisse; wahrscheinlich verbleiben im Katalysator Natriumsalze, die ihn schädigen. Deshalb ist nach ADKINS Ammoniumcarbonat vorzuziehen. Nach NORMANN[2] läßt sich der mit Natriumbicarbonat hergestellte Katalysator bei tieferer Temperatur (280°) calcinieren als der mit Carbonat gefällte (450÷550°). Die Fällung mit Natriumhydroxyd statt Carbonat gibt schlechtere Ergebnisse[3].

In unseren eigenen Versuchen dagegen hat sich als bei weitem wirksamster ein mit Kaliumcarbonat in der Wärme gefällter Katalysator erwiesen. Ein sehr guter von uns erhaltener Katalysator[4], der bessere Resultate gab als der nach ADKINS hergestellte, ist folgender:

100 g Kieselerde werden lange mit einer Lösung von 370 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 120 cm³ Wasser bis zur Sahnenkonsistenz angeteigt. Dann wird die Masse auf 80÷90° erwärmt und unter heftigem Rühren mit einer Lösung von 161 g K_2CO_3 in 250 cm³ Wasser gleicher Temperatur versetzt. Man kocht nun etwa 20 Minuten, filtriert und wäscht gründlich mit warmem Wasser. Man trocknet bei 110° und reduziert im Wasserstoffstrom eine Stunde bei 450°.

---

[1] L. W. COWERT, R. CONNOR, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1651.
[2] W. NORMANN: Fette u. Seifen **43** (1936), 133.
[3] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **99** (1921), 490; **103** (1923), 586. — A. KAILAN, CH. HARDT: Mh. Chem. **58** (1931), 307.
[4] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Chim. e Ind. **23** (1941), 117. — R. RIGAMONTI, E. BEATI: Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. **73** (1939/40), 633.

So kann man leichter die Natrium- und Kaliumsalze entfernen, die manchmal die Katalyse beeinflussen können. Cowert, Connor und Adkins haben nämlich z. B. beobachtet, daß je nachdem, ob der benutzte Katalysator mit Ammonium- oder Natriumcarbonat hergestellt worden war, die Hydrierung des Furfurylacetals mit verschiedener Ausbeute verläuft, und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$C_4H_3O \cdot CH(OC_2H_5)_2 + 2H_2 = C_4H_7O \cdot CH(OC_2H_5)_2 \quad (1)$$

$$C_4H_3O \cdot CH(OC_2H_5)_2 + 3H_2 = C_4H_7O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5OH. \quad (2)$$

Hierbei begünstigt nun die Anwesenheit von Alkali die zweite Reaktion[1].

Ferner findet bei Anwesenheit von Spuren von Alkali Tsutsumi[2], daß der durch die Fällung erhaltene Katalysator weniger alterungsbeständig ist als der durch Zersetzung des Nitrats erhaltene. Nach Adkins fällt die Wirksamkeit verschieden aus, wenn man bei der Fällung das Carbonat zu der Mischung von Nickelsalz und Kieselgur gibt oder umgekehrt (Tabelle 74). Man vergleiche hierzu auch die Versuche von Fischer (S. 680) hinsichtlich der Katalysatoren Ni-Mn-Al_2O_3 auf Kieselgur[3].

Kailan[4] zieht es vor, das Nickelcarbonat teilweise zu fällen und dann den Niederschlag noch feucht lange Zeit mit Kieselerde zu verreiben. Nach Tsutsumi[5] soll das die beste Methode sein. Wieder andere Autoren fällen statt des Carbonats das Oxalat[6] oder tränken Kieselgur mit Nickelformiat, das dann durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom zersetzt wird[7]. Diese Methode scheint bei der Fetthydrierung die besten Resultate zu geben insofern, als der Katalysator selektiver ist, d. h. sich besser für die Hydrierung der zwei- und dreifach ungesättigten Säuren zu einfach ungesättigten eignet und diese unverändert läßt, wodurch ein homogeneres Endprodukt entsteht. Nach anderen[8] soll der Formiatkontakt auch noch deshalb besser als der Carbonatkontakt sein, weil er bei niedrigerer Temperatur entsteht.

Trotzdem haben die meisten Experimentatoren immer die Herstellung aus Nickelcarbonat bevorzugt. Nach dieser Methode haben außer den schon besprochenen Fällungsbedingungen auch die Reduktionsbedingungen bedeutenden Einfluß auf die Wirksamkeit. Die Reduktionstemperatur ist von verschiedener Seite in Betracht gezogen worden. Wahrscheinlich hat jedoch auch die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, die Zeit der Vorerhitzung bis zur Erreichung der Reduktionstemperatur und anderes einen Einfluß. Cowert, Connor und Adkins[1] sagen, daß der durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellte Katalysator bei Reduktion während 60 Minuten bei 500° aktiver wird als mit 90 Minuten bei 450° oder auch als mit 60 Minuten bei 550°, während ein mit Natriumhydrogencarbonat gewonnener Kontakt am besten wird, wenn man ihn 60÷90 Minuten bei 450° reduziert. Dies zeigt, daß auch die Fällungsmethode von Einfluß auf die Bedingungen der Reduktion ist.

Im allgemeinen hat es den Anschein, daß die bei höheren Temperaturen (500÷550°) erhaltenen Katalysatoren etwas aktiver sind. So erhielten Kailan

---

[1] L. W. Cowert, R. Connor, H. Adkins: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1651.
[2] S. Tsutsumi: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 251.
[3] F. Fischer, K. Meyer: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 47.
[4] A. Kailan, F. Hartel: Mh. Chem. **70** (1937), 329.
[5] S. Tsutsumi: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 344.
[6] F. Fischer, K. Peters: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 286.
[7] H. P. Kaufmann: Fette u. Seifen **45** (1938), 304.
[8] A. Sinowjew: Arb. Allunions zentr. wiss. Fettforschungsinst. **1934**, Nr. 3, 3.

und Mitarbeiter[1] bei zwei auf verschiedene Weise hergestellten Katalysatoren folgende Geschwindigkeitskonstanten k für die Hydrierung von Ölsäure:

Reduktionstemperatur ° C	250	320	345	460	485	500	550
$k \cdot 10^5$ (Kat. I)	—	—	646	—	1000	—	1300
$k \cdot 10^5$ (Kat. II)	105	305	—	441	—	467	478

Diese Ergebnisse stimmen vollkommen mit denen von THOMAS[2] überein, die wir in Tabelle 75 wiedergeben.

Es ist beachtenswert, daß mit Nickel ohne Träger SCHWAB und RUDOLPH[3] umgekehrt finden, daß der Katalysator die größte Wirksamkeit hat, wenn er bei tiefer Temperatur (300÷350°) reduziert wird. Dies Ergebnis erscheint logisch, da offenbar bei tiefer Temperatur die reduzierten Nickelkristalle feiner und deshalb die Katalysatoren aktiver ausfallen müssen. Ferner kann, da die Reduktion langsam vor sich geht, eine gewisse Menge Nickeloxyd im Katalysator zurückbleiben und als Verstärker für das metallische Nickel wirken. Andererseits ist aber die Notwendigkeit einer höheren Reduktionstemperatur für Trägerkatalysatoren auch in anderen Fällen bestätigt worden, z. B. von KELBER[4] (s. S. 426) in Vergleichsversuchen mit reinem Nickel und Nickel auf Bleicherden. Unsererseits haben wir in zahlreichen Versuchen gefunden, daß Nickel auf Kieselgur aktiver ist, wenn es bei erhöhter Temperatur reduziert wird.

Tabelle 75. *Halbwertszeit der Hydrierung von Olivenöl mit Nickel auf Kieselgur als Funktion der Reduktionstemperatur des Kontakts.* (Nach THOMAS.)

Reduktionstemperatur °C	Halbwertszeit in min
250	60
350	51
500	48
650	254
750	24 Std.

Der Grund für diese Tatsache ist wahrscheinlich, wie schon an anderer Stelle betont (s. S. 426), die Bildung von schwer reduzierbarem Nickelsilikat. Sie wurde von LANGE und VISSER[5] aufgefunden und von TRAMBOUZE[6] und PERRIN[7] gründlich untersucht durch Beobachtung der Dissoziationskurven und des Angriffs mit chemischen Reagenzien sowie durch Röntgenuntersuchung der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Produkte. Im einzelnen zeigte sich dabei, daß dieses Silikat (wahrscheinlich ein Hydroxosilikat) sich nicht bei der Fällung selbst bildet, selbst wenn man sie in der Wärme vornimmt oder den Katalysator in der Mutterlauge der Fällung eine gewisse Zeit lang erwärmt, sondern erst nach Trocknen und Erhitzen mindestens auf 200°. Diese Ergebnisse gehen sehr klar aus Tabelle 76 hervor. Sie enthält die Untersuchung eines durch Zusatz von etwas Aluminiumoxyd verstärkten Nickel-Kieselgur-Katalysators durch TRAMBOUZE. Das Aluminiumoxyd bildet schon während der Fällung wasserhaltige Nickelaluminate, wie auch schon LONGUET[8] angibt. Die Untersuchung der Katalysatoren wurde folgendermaßen durchgeführt: Mit Ammoniak wird das unverbundene Nickelhydroxyd gelöst, mit Salpetersäure unter vorher fest-

[1] A. KAILAN, H. CH. HARDT: Mh. Chem. **58** (1931), 307. — A. KAILAN, F. HARTEL: Mh. Chem. **70** (1937), 329.
[2] R. THOMAS: J. Soc. chem. Ind. **42** (1923), 21 T.
[3] G.-M. SCHWAB, L. RUDOLPH: Z. physik. Chem., Abt. B **12** (1931), 427.
[4] G. KELBER: Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 136.
[5] J. J. DE LANGE, G. H. VISSER: Ingenieur ('s-Gravenhage) **58** (1946), 24.
[6] Y. TRAMBOUZE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227** (1948), 971; **228** (1949), 1432; **230** (1950), 1169; J. Chim. physique **47** (1950), 258.
[7] M. PERRIN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227** (1948), 476.
[8] J. LONGUET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **226** (1948), 579.

gelegten und genau eingehaltenen Bedingungen das an Aluminiumoxyd gebundene Nickel und endlich durch eine Alkalischmelze das in Silikat übergegangene.

Nach den erwähnten Autoren[1] und auch nach van Eijk und Franzen[2], die die Bildung von Nickelsilikat in Nickel-Kieselgel-Kontakten gefunden haben, ist die Anwesenheit des Silikats zuweilen bestimmend für die Wirksamkeit: Es wirkt im allgemeinen verstärkend, wofern lang genug reduziert wird. Es handelt sich also um verstärkte Kontakte auf Trägern.

Ein zweiter Grund für die Notwendigkeit hoher Reduktionstemperaturen ist vielleicht der, daß das Reduktionswasser entfernt werden muß, das eine vergiftende Wirkung auf den Katalysator ausübt.

Tabelle 76. *Aufbau eines NiO-Al_2O_3-Kieselgur-Kontaktes nach verschiedener Wärmebehandlung.* (Nach Trambouze.)

Katalysator	Prozent NiO		
	unverändert	als Aluminat	als Silikat
kalt gefällt	100	0	0
siedend gefällt	63	37	0
im Ofen getrocknet	63	37	0
im Vakuum bei 150° bis zur Gewichtskonstanz entgast	63	37	0
im Stickstoffstrom 2 Stunden auf 220° erwärmt	59	13	28
im Stickstoffstrom 48 Stunden auf 220° erwärmt	33	59	8
im Stickstoffstrom bis Gewichtskonstanz auf 320° erwärmt	18	46	36
desgleichen auf 450° im N_2-Strom	16	40	44
48 Stunden auf 220° und dann wie oben	20,5	59,5	20

Kieselgur hält nämlich Wasser leicht fest, wie aus den Versuchen von Morikawa, Trenner und Taylor[3] über die Adsorption und Desorption von Wasserstoff hervorgeht. Sie finden nämlich durch Desorption bei hoher Temperatur größere Wasserstoffmengen, als adsorbiert wurden, und schreiben dies dem von den Silikaten der Kieselgur hartnäckig adsorbierten Wasser zu. So ist es bei der Herstellung von Nickel auf Kieselgur wahrscheinlich, daß eine höhere Reduktionstemperatur die Entfernung des gebildeten Wassers und damit eine Entgiftung des Katalysators begünstigt. Ein Industrieunternehmen hat zu demselben Zweck die Reduktion mit über Calciumchlorid scharf getrocknetem Wasserstoff durchgeführt. Es ist zu bedenken, daß das adsorbierte Wasser erst während der Hydrierung langsam abgegeben wird und deshalb seine vergiftende Wirkung lange Zeit anhält.

Armstrong und Hilditch[4] haben ferner bemerkt, daß bei gleicher Temperatur die Wirksamkeit des Katalysators vom Reduktionsgrad abhängt, und zwar (Tabelle 77) in Übereinstimmung mit unseren Ausführungen (S. 544) über

[1] J. J. de Lange, G. H. Visser: Ingenieur ('s-Gravenhage) **58** (1946), 24. — Y. Trambouze, M. Perrin: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228** (1949), 837.

[2] J. J. B. van Eijk van Voorthnijsen, P. Franzen: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69** (1950), 666.

[3] K. Morikawa, N. R. Trenner, H. S. Taylor: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 1103.

[4] E. F. Armstrong, T. P. Hilditch: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 586.

die Rolle von NiO als Verstärker des Ni. Die maximale Wirksamkeit soll bei etwa 80 % Reduktion liegen.

Je nach den Autoren schwankt die Menge des auf dem Träger aufgebrachten Nickels sehr stark, nämlich von 1 bis 50 %. Es gibt keine Untersuchung, die mit Sicherheit ein Maximum angäbe. Jedoch scheint es, daß es nicht zu empfehlen ist, die Menge zu klein zu machen. KAILAN und HARTEL[1] geben nämlich an, daß bei gleicher Nickelmenge im Katalyseversuch ein Katalysator mit 20 % Nickel deutlich bessere Ergebnisse liefert als einer mit 10 % (Tabelle 78). Jedoch scheint dies nach ihren eigenen Resultaten nicht immer zu gelten. Auch nach MARKMAN und IWANOWA[2] liegt das Optimum bei einem Verhältnis Ni : Kieselgur = 1 : 4. Nach JOGLEKAR und JATKAR[3] soll bei Zunahme des Nickelgehalts ein erstes Wirksamkeitsmaximum zwischen 10 und 20 % Ni liegen, dann ein Minimum gegen 50 %, und dann soll die Wirkung wieder zunehmen, um dann im trägerfreien Nickel den dreifachen Wert des ersten Maximums zu erreichen.

Tabelle 77. *Wirksamkeit von nur teilweise reduziertem Nickel auf Kieselgur (14,5 % Ni) bei der Leinölhydrierung bei 180°.* (Nach ARMSTRONG und HILDITCH.)

Prozent Nickel reduziert	Wasserstoffverbrauch Lit./min
19,9	0,130
24,6	0,159
38,9	0,302
44,5	0,333
58,3	0,456
71,4	0,465
88,6	0,465
97,9	0,445

Andererseits hängt das Optimum auch von der zu katalysierenden Reaktion ab. So sahen wir schon, daß TSUTSUMI[4] für die FISCHER-TROPSCH-Synthese von Kohlenwasserstoffen ein Optimum bei einem Verhältnis Kieselgur : Ni = 1 : 2, für die Benzolhydrierung aber zwischen 5 : 1 und 10 : 1 gefunden hat.

Sehr interessant sind weiterhin die Versuche, diesen Katalysator durch Zusatz anderer Oxyde oder Metalle zu aktivieren. Wir haben schon von der verstärkenden Wirkung der natürlichen Beimengungen der Kieselgur gesprochen. ARMSTRONG und HILDITCH[5] versuchten, dem Nickel durch Mitfällung Aluminiumoxyd zuzumischen; schon 1 bis 1,2 % Al_2O_3 wirken verstärkend. Auch MOSCHKIN

Tabelle 78. *Einfluß von Menge und Zusammensetzung eines Nickel-Kieselgur-Katalysators auf die Ölhärtung.* (Nach KAILAN und HARTEL.)

Prozent Nickel bezogen auf Öl	Geschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^5$ cm³ min^{-1}			
	Katalysator a		Katalysator b	
	10 % Ni	20 % Ni	10 % Ni	20 % Ni
1	865	739	882	741
1,4	758	862	776	897
2	646	917	690	945

Katalysator a: Reduziert mit Wasserstoff, der über Kupfer bei 400° gereinigt ist.
Katalysator b: Reduziert mit Wasserstoff, der über Pyrogallol und Kaliumpermanganat gereinigt ist.

[1] A. KAILAN, F. HARTEL: Mh. Chem. **70** (1937), 329.
[2] A. MARKMAN, W. IWANOWA: Öl- u. Fett-Ind. URSS **1929**, Nr. 4, 13.
[3] R. V. JOGLEKAR, S. K. K. JATKAR: J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. **5** (1942), 4.
[4] S. TSUTSUMI: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 335.
[5] E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923), 586.

und ARTEMOW[1] haben Zunahmen der katalytischen Wirksamkeit von Ni auf Kieselgur bei Zusatz verschiedener Oxyde (Al_2O_3, ThO_2, SiO_2, MgO, ZnO, Fe_2O_3, CuO, MnO, CaO) erzielt.

Eine ziemlich ausgedehnte Untersuchung, was die Zahl der Zusatzstoffe betrifft, haben COWERT, CONNOR und ADKINS[2] ausgeführt. Sie haben während der Fällung eine Reihe von Verstärkern zugesetzt. Die Versuche beziehen sich auf die Hydrierung von Aceton oder von Furfurylacetal. In Tabelle 79 bringen wir die Resultate. Man sieht aus ihnen, daß die Wirksamkeit in einigen Fällen steigt, in anderen fällt. Jedoch sind nicht immer die besten Katalysatoren für die Hydrierung des Acetons auch die besten für die des Furfurylacetals. Man könnte demnach sagen, daß die zugesetzten Verstärker auch selektiv wirken. Dies ist auch in vollem Einklang mit allem, was wir in dem Kapitel „Selektivität und Spezifität von Mischkatalysatoren" (s. S. 453) schon gesehen haben.

Tabelle 79. *Wirkung verschiedener Verstärker auf Nickel-Kieselgur.* (Nach COWERT, CONNOR und ADKINS.) Katalysatoren, hergestellt durch Fällung von 10 Teilen Nickel und 1 Teil Verstärker mit Natriumhydrogencarbonat. Temperatur bei Aceton 125°, bei den übrigen Stoffen 175°.

Katalysator	Zeit in Minuten für vollständige Hydrierung von		
	Aceton	Furfurylacetal	Toluol
Ni	13	12	—
+ Cu	25	10	15
+ Cu*	16	12	—
+ ZnO	15	160	—
+ Cr_2O_3	16	11	—
+ MoO_2	10	0**	—
+ BaO	24	1	24
+ MnO	24	0**	—
+ Ce_2O_3	20	0**	4
+ Fe	16	0**	—
+ Co	10	8	—
+ B_2O_3	10	16	—
+ Ag	15	11	—
+ MgO	12	8	—
+ WO_2	140	17	—
+ Sn	16	71	—
+ SiO_2	16	0**	—

* Katalysator, hergestellt mit Natriumcarbonat.
** Die Hydrierung war beendet, bevor 175° erreicht waren.

Auch NATTA, RIGAMONTI und BEATI[3] haben Katalysatoren aus Nickel auf Kieselgur mit anderen Metallen als Verstärker bei Versuchen der Hydrierung von Furfurol (Tabelle 80) und Glukose (Tabelle 81) verwendet. Bei der Furfurolhydrierung zeigte sich, daß der Zusatz von Verstärkern im allgemeinen die Spaltung des Furanringes begünstigt. Wie wir jedoch schon bei den Versuchen mit ähnlichen

[1] A. MOSCHKIN, A. ARTEMOW: Öl- u. Fett-Ind. URSS **1932**, Nr. 4/5, 27. — S. TSUTSUMI: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 182.
[2] L. W. COWERT, R. CONNOR, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 1651.
[3] G. NATTA, R. RIGAMONTI, E. BEATI: Chim. e Ind. **23** (1941), 117; Chim. e Ind. **24** (1942), 419; Ber. dtsch. chem. Ges. **76** (1943), 641.

Katalysatoren ohne Träger (S. 513) gesehen haben, wirkt Silber ungünstig, indem es die katalytische Wirksamkeit überhaupt herabsetzt. Dies war auch schon von PATEL[1] bei der Fetthydrierung bemerkt worden.

Tabelle 80. *Hydrierung von Furfurol bei 250° und 200÷300 atm mit verstärkten Katalysatoren auf Kieselgur.* (Nach NATTA, RIGAMONTI und BEATI.)

Katalysator	Versuchsdauer Std.	Reaktionsprodukte Mol/100 Mol Furfurol				
		Furfurylalkohole	Amylenglykole	Amylalkohole	Methylfuran oder Tetrahydromethylfuran	Hochsiedende Produkte
Ni	7,0	51,4	5,55	Spur	Spur	5,0
1 Teil Ni, 4 Teile Co ...	5,5	27,6	13,15	9,45	15,2	13,4
5 Teile Ni, 1 Teil Ag ..	4,5	7,6	2,7	5,65	9,55	38,5
4 Teile Co, 1 Teil Cu ..	5,0	12,0	15,8	7,65	12,45	23,4
4 Teile Co, 1 Teil Ag ...	4,5	9,05	7,15	11,45	13,7	27,6
5 Teile Cu, 1 Teil Ag ...	4,5	36,0	14,5	3,8	8,45	20,0

Die Kieselgur hat jedoch in diesen Versuchen auch selbst eine katalytische Wirkung, indem sie die Kondensation von Furfurol zu hochsiedenden Produkten hervorruft, die bei der Hydrierung mit trägerlosen Kontakten nicht unter den Reaktionsprodukten angetroffen werden. Es ist dies ein Fall, wo der Träger eine schädliche Wirkung auf die Richtung der Katalyse ausüben kann.

Bei der Hydrierung von Glukose (Tabelle 81) wurden insbesondere Katalysa-

Tabelle 81. *Hydrierung von Glukose mit Katalysatoren Ni-Cu-Kieselgur.* Druck H_2 = 160 atm; Lösungsmittel Wasser. (Nach NATTA, RIGAMONTI und BEATI.)

Katalysator	Temp. °C	Versuchsdauer Std.	Prozent Produkte bezogen auf trockene Glukose			
			Sorbit	Glyzerin	Glykole	Alkohole
Ni	240	3	22,0	5,5	48,0	3,55
Ni : Cu = 5 : 1	220	5	54,4	5,9	18,8	2,9
	230	5	35,0	2,5	16,6	n. b.
Ni : Cu = 4 : 1	220÷230	5	29,0	19,4	19,5	26,0
Ni : Cu = 3 : 2	220	5	70,0	n. b.	14,7	0
	220	8	44,0	11,3	18,6	3,0
	220	3	54,7	8,6	14,8	2,4
	230	5	26,5	16,9	26,9	4,2
Ni : Cu = 2 : 3	200	3	73,0	12,4	10,0	2,9
	220	3	28,0	21,7	25,9	4,7
Ni : Cu = 1 : 2	230	3	59,0	7,6	12,35	2,95
	240	3	59,0	2,5	18,4	4,3

n. b. = nicht bestimmt.

toren Ni-Cu auf Kieselgur berücksichtigt. Als erstes Produkt bildet sich bei 150÷180° Sorbit, der sich dann bei höheren Temperaturen spaltet und Glyzerin, Propylenglykol, Methylglyzerin und Alkohole liefert.

[1] C. K. PATEL: J. Indian Inst. Sci. **1924**, 197.

Besonders aktiv ist ein Katalysator mit reinem Nickel und der Ni-Cu-Katalysator mit Gewichtsverhältnissen zwischen 3 : 2 und 2 : 3. Während aber der erste hohe Ausbeuten an Propylenglykol liefert, geben die Cu-haltigen Katalysatoren auch gute Ausbeuten an Glyzerin.

Auch andere haben versucht, Ni-Cu-Mischungen auf Kieselgur vor allem für die Härtung von Ölen zu verwenden. Nach Kaufmann und Pardun[1] sowie Yamaguti, Nakayama und Teranischi[2] soll bei dieser Reaktion der Mischkatalysator beträchtlich bessere Ergebnisse liefern als reines Nickel; das Optimum soll bei einer Mischung mit gleichen Gewichtsteilen beider Metalle liegen. Man hat auch Mischungen verschiedener Metalle und Oxyde bis zu fünf Komponenten bei der Hydrierung pflanzlicher Öle versucht: Mischungen Ni-Cd-Co-Mn, Ni-Cu-Co-Zn und Ni-Cu-Mg-Co mit einer fünften Komponente (Ca, Ba, Mg, Zn, Cr, Fe)[3]. Anscheinend sind aber diese Vielfachkatalysatoren nicht von besonderem Interesse.

b) Verstärkte Nickel- und Kobalt-Kieselgur-Kontakte für die Benzinsynthese.

Ein sehr spezieller Fall von Metallkatalysatoren auf Kieselgur mit verstärkendem Zusatz von Oxyden sind die Katalysatoren, die bei der Benzinsynthese nach Fischer und Tropsch benutzt werden. Es haben sich hier zahlreiche Katalysatoren auf der Grundlage von Nickel, Kobalt oder Eisen bewährt. Unter ihnen sind es die Kobaltkontakte, die wegen der guten Ausbeuten zuerst technische Bedeutung gewonnen haben. Erst später hat man in der Praxis auch Eisenkatalysatoren verwendet.

Der Zusatz von Oxyden oder Fremdmetallen als Verstärker zu diesen Katalysatoren hat sich als ziemlich unentbehrlich erwiesen. Die Gründe sind noch ungewiß und es werden hauptsächlich zwei Erklärungen angeführt: Nach einigen Autoren soll die Synthese von Kohlenwasserstoffen die Anwesenheit besonders gearteter Aktivzentren voraussetzen, die besondere Wirksamkeit und Selektivität besitzen, und für die Bildung solcher Zentren soll die Anwesenheit der Verstärker erforderlich sein. Zum Beispiel hat Tsutsumi[4] gefunden, daß selbst sehr aktive Katalysatoren der Benzolhydrierung für die Kohlenwasserstoffsynthese nicht ausreichen, und er schließt daraus, daß diese nur an Zentren höchster Wirksamkeit vor sich geht. Herington und Woodward[5] haben speziell die Anwesenheit von zwei Arten aktiver Zentren angenommen: Aktivzentren A, die über die Bildung von Metallkarbiden die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe ermöglichen, und Aktivzentren B, die nur die Synthese von Methan erlauben. Aus ihren Forschungen scheint auch hervorzugehen, daß die Zentren der ersten Art gegen thermische Mißhandlung empfindlich, aber gegen Gifte (Schwefel) resistent sind, und die Zentren B umgekehrt.

Diese Hypothese ist von Trambouze und Perrin[6] durch Versuche mit einem Katalysator aus Ni-Al_2O_3 auf Kieselgur vertieft worden. In Verfolg ihrer schon erwähnten Beobachtungen über die Bildung von Nickelaluminat und -silikat bei der Kontaktherstellung wollen die Autoren zu dem Schluß gekommen sein,

---

[1] H. P. Kaufmann, H. Pardun: Fette u. Seifen **45** (1938), 223.

[2] E. Yamaguti, S. Nakayama, K. Teranischi: Waseda appl. chem. Soc. Bull. **17** (1940), 40.

[3] S. Ueno, T. Suzukawa: J. Soc. chem. Ind. Japan **42** (1939), 350 B.

[4] S. Tsutsumi: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 251.

[5] E. F. G. Herington, L. A. Woodward: Brennstoff-Chem. **20** (1939), 319.

[6] Y. Trambouze, M. Perrin: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228** (1949), 1015; J. Chim. physique **47** (1950), 474.

daß die durch Reduktion des Aluminats entstandenen aktiven Zentren für die Kohlenwasserstoffsynthese aktiv seien, während die aus Silikat entstandenen die Methanbildung katalysieren. Dem widerspricht CRAXFORD[1], der darauf hinweist, daß die Bildung einer geringen Silikatmenge günstig sei. Er stimmt also mit der zitierten Ansicht von HERINGTON und WOODWARD überein, wonach die Wirkung der Verstärker (besonders ThO_2) und auch des Trägers in einer Begünstigung der Bildung und Reduktion von Metallkarbiden besteht[2].

Andere wieder meinen, daß die Anwesenheit der Verstärker deshalb nötig sei, weil sie eine eigene katalytische Wirkung hätten, indem sie als Kondensationsmittel wirken und so die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe begünstigen. Auch sollen sie die hydrierende Wirkung des Grundmetalles mäßigen und so die Methanbildung verhindern oder wenigstens herabsetzen[3].

Diesen beiden Erklärungen des Wirkungsmechanismus der Verstärker entsprechen bis zu einem gewissen Grade auch zwei Theorien der Kohlenwasserstoffsynthese selbst. Die eine nimmt als Zwischenprodukte Karbide des Hauptkatalysatormetalles an, die dann reduziert werden, und die andere einfach Chemisorptionsverbindungen des Katalysators mit CO und H_2, die dann miteinander oder mit freien Molekeln H_2 oder CO reagieren und Methylenradikale liefern, die dann zu Kohlenwasserstoffen polymerisieren. Ohne in Einzelheiten auf die beiden Hypothesen einzugehen, verweisen wir auf eine neuere detaillierte Zusammenstellung von KÖLBEL und ENGELHARDT[4].

Jedenfalls, welche auch die Theorie des Synthesenmechanismus und des Verstärkereffekts sei, ist es sicher, daß man es mit einer komplizierten und noch dazu empfindlichen Synthese zu tun hat und daß zuweilen kleine Unterschiede z. B. in der Katalysatorherstellung genügen können, um ganz abweichende Ergebnisse zu bekommen. Dies hat schon FISCHER selbst beobachtet, der z. B. angibt, daß gewisse Katalysatoren besser bei hoher und andere bei tiefer Temperatur arbeiten und daß sowohl unter optimalen als auch unter gleichen Bedingungen das Syntheseprodukt je nach dem Katalysator verschieden ist.

Um alle diese Dinge aufzuklären, sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden: mit Röntgenstrahlen[5], mit dem Elektronenmikroskop[6], durch Adsorptionsmessungen[7], durch Bestimmungen magnetischer Suszeptibilitäten[8], mit

---

[1] S. R. CRAXFORD, A. POLL: J. Chim. physique **47** (1950), 253.

[2] S. R. CRAXFORD: Trans. Faraday Soc. **42** (1946), 580.

[3] C. H. RIESS, F. LISTER, L. G. SMITH, V. I. KOMAREWSKY: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 718.

[4] H. KÖLBEL, F. ENGELHARDT: Chemie-Ing.-Techn. **22** (1950), 97.

[5] S. R. CRAXFORD: J. Soc. chem. Ind. **66** (1947), 440. — R. B. ANDERSON, W. K. HALL, L. J. E. HOFER: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 2465. — L. J. E. HOFER, W. C. PEEBLES: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 893, 2497. — L. J. E. HOFER, E. M. COHN, W. C. PEEBLES: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 189.

[6] J. T. MCCARTNEY, B. SELIGMAN, W. K. HALL, R. B. ANDERSON: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 505.

[7] S. MATSUMURA, K. TARAMA, S. KODAMA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **37** (1940), 302; J. Soc. chem. Ind. Japan **43** (1940), 175 B. — S. R. CRAXFORD: J. Soc. chem. Ind. **66** (1947), 440. — R. B. ANDERSON, W. K. HALL, L. J. E. HOFER: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 2465. — J. T. MCCARTNEY, B. SELIGMAN, W. K. HALL, R. B. ANDERSON: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 505. — S. R. CRAXFORD, A. POLL: J. Chim. physique **47** (1950), 253. — R. B. ANDERSON, W. K. HALL, H. HEWLETT, B. SELIGMAN: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 3114. — H. KÖLBEL, P. ACKERMAN, R. JUZA, H. TENTSHERT: Erdöl u. Kohle **2** (1949), 278.

[8] L. J. E. HOFER, E. M. COHN, W. C. PEEBLES: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 189. — H. KÖLBEL, R. LANGHEIM: Erdöl u. Kohle **2** (1949), 544. — H. PICHLER, H. MERKEL: Brennstoff-Chem. **31** (1950), 1, 33; U. S. Bur. Mines, techn. Paper 718 (1949). — L. J. E. HOFER, E. M. COHN, W. C. PEEBLES: J. physic. Colloid Chem. **53** (1949), 661.

Katalyseversuchen unter verschiedenen Bedingungen (s. die zahlreichen Literaturangaben bei KÖLBEL und ENGELHARDT[1]) usw., wie auch durch reaktionskinetische und Chemisorptionsmessungen[2]. Mit Ausnahme der zitierten Versuche von TSUTSUMI fehlen jedoch Vergleiche mit anderen Hydrierungen, die wahrscheinlich eine gewisse Klarheit in das Problem bringen könnten.

Die Arbeiten über die FISCHER-TROPSCH-Synthese sind zahllos. Viele Versuchsreihen sind in Industrielaboratorien durchgeführt worden und über diese war meist keinerlei Veröffentlichung erschienen, bis sie in den Berichten der Alliierten über die Deutsche Industrie veröffentlicht wurden. Was diese Industrieforschung betrifft, so kann man sagen, daß sich hauptsächlich vier Gruppen von Experimentatoren mit diesem Thema befaßt haben: Deutsche (FISCHER und TROPSCH, PICHLER, KÖLBEL usw.), Japaner (KODAMA, FUJIMURA, TSUNEOKA, MURATA, TSUTSUMI usw.), Engländer (MEDSFORTH, ELVINS, NASH, CRAXFORD usw.) und Amerikaner (SMITH, ANDERSON, STORCH usw.). Außerdem gibt es noch einen etwas bescheideneren Beitrag von französischen, russischen, indischen und auch spanischen Veröffentlichungen. Es ist natürlich nicht möglich, alle diese Arbeiten zu berücksichtigen, von denen viele die verschiedensten Fragen, wie die Produktzusammensetzung oder den Einfluß des Apparaturaufbaus behandeln; wir verweisen hierfür auf die Literatur[3]. Hier wollen wir uns darauf beschränken, einfach die Haupteigenschaften der meist studierten Katalysatoren anzugeben.

α) *Nickelkatalysatoren.*

Diese sind von FISCHER studiert worden, wobei als Verstärker Thoriumoxyd und Manganoxyd dienten[4]. Das erstere hat sich überlegen gezeigt; die maximale Wirkung tritt bei 18 % Thoriumoxyd, bezogen auf metallisches Nickel, ein (Tabelle 82). Demgegenüber sind die manganhaltigen Katalysatoren etwas unwirksamer. Ihr Maximum liegt bei 15÷20 % Mangan, bezogen auf Metall.

Tabelle 82. *Einfluß des ThO_2-Gehalts auf die Wirksamkeit von Ni- und Co-Kontakten bei der Benzinsynthese.* (Nach FISCHER und MEYER sowie FISCHER und KOCH.)

Prozent ThO_2	Kohlenwasserstoffausbeute cm³/m³ Mischgas					
	Ni-Kontakt (bei 180°)			Co-Kontakt (bei 195°)		
	Benzin	Öl	Summe	Benzin	Öl	Summe
12	44	25	69	53	77	130,0
18	64	48	112	58	80,5	138,5
24	65	38	103	13,5	10	23,5

Jedoch steigt die Wirksamkeit des Ni-Mn-Katalysators merklich, wenn man ihn mit Aluminiumoxyd verstärkt. Wie wir aus den Versuchen von TRAMBOUZE und PERRIN[5] gesehen haben, kann dies mit der Bildung von Nickelaluminaten in Beziehung stehen. Ein Katalysator aus 20 % Mn, 10 % Al_2O_3 (beides

[1] H. KÖLBEL, F. ENGELHARDT: Chemie-Ing.-Techn. **22** (1950), 97.
[2] W. BRÖTZ: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** (1949), 201. — W. BRÖTZ, W. ROTTIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56** (1953), 869. — H. TRAMEN: Chemie-Ing.-Techn. **24** (1952), 237.
[3] H. H. STORCH, N. GOLUMBIC, R. B. ANDERSON: The FISCHER-TROPSCH and Related Syntheses. New York, 1951.
[4] F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 225.
[5] Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228** (1949), 1015; J. Chim. physique **47** (1950) 474.

auf Nickel bezogen) und gleichviel Kieselgur wie Nickel hat in FISCHERS Versuchen die besten Ergebnisse geliefert und wird deshalb von ihm als „Normalkontakt" für die verschiedenen Vergleichsversuche definiert[1].

FUJIMURA und TSUNEOKA[2], die mit Nickelkatalysatoren und Mn- und Al_2O_3-Verstärker gearbeitet haben, haben ein Optimum bei etwas verschiedenen Prozentsätzen gefunden; 15 % Mn und 3 % Al_2O_3.

Dagegen wurden streuende, jedoch fast immer negative oder klägliche Ergebnisse mit Kupfer als Verstärker[3] erzielt, im Gegensatz zu dem Verhalten bei gewissen anderen Katalysen.

Was den Träger betrifft, so hat FISCHER auseinanderfallende Ergebnisse gefunden. Zuerst hatten FISCHER und MEYER[4] die besten Resultate mit einer Kieselgur geringen Schüttgewichts (und daher großer Weichheit) gefunden, später aber fanden dieselben[5] bei gewissen Sorten das Gegenteil. Offensichtlich hat, wie schon eingangs betont, die Herkunft und die Vorbehandlung des Trägers bedeutenden Einfluß. Vor allem ist es wichtig, die Beimengungen und insbesondere Eisenoxyd durch wiederholte Waschung mit Salzsäure gut zu entfernen[6].

Das beste Verhältnis zwischen Kieselgur und Metall liegt immer auch bei verschiedenen Katalysatoren zwischen 1 : 1 und 2 : 1, wie man aus Tabelle 83

Tabelle 83. *Einfluß des Verhältnisses Metall : Kieselgur in Ni- 18 % ThO_2- und Co- 18 % ThO_2-Kontakten bei der Benzinsynthese.* (Nach FISCHER und MEYER sowie FISCHER und KOCH.)

Verhältnis Metall zu Kieselgur	Kohlenwasserstoffausbeute cm³/m³ Mischgas					
	Ni-Kontakt			Co-Kontakt		
	Benzin	Öl	Summe	Benzin	Öl	Summe
5 : 1	—	—	—	39,5	59,5	99
3 : 1	58	18	76	—	—	—
2 : 1	61	30	91	47	91,5	138,5
1 : 1	64	48	112	47	97	144
1 : 1,33	72	35	107	—	—	—
1 : 1,5	—	—	—	53	100	153
1 : 2	51	19	70	—	—	—

sieht. Die besten Resultate hat man ferner durch Zusatz einer gleichen Menge Stärke zur Kieselgur erhalten. Dies ermöglicht es besser, den Katalysator zu Würmchen zu formen und erhöht außerdem die Ausbeuten erheblich[5]. Versuche mit anderen Trägern gaben immer schlechtere Ergebnisse.

Wie bei anderen Kieselgurkatalysatoren hat die Herstellungsmethode großen Einfluß, und zwar beobachtet man an diesen Kontakten dasselbe, was wir schon allgemein bemerkt haben (Tabelle 84). Die durch Tränken mit Nitrat und Verglühen zu Oxyd hergestellten Katalysatoren sind meist unwirksam oder wenig wirksam; das gleiche gilt für die mit Alkalihydroxyd gefällten; wirksam

[1] F. FISCHER, O. ROELEN, W. FEISST: Brennstoff-Chem. **13** (1932), 461. — F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 47, 64.

[2] K. FUJIMURA, S. TSUNEOKA: J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1933), 413 B.

[3] K. FUJIMURA, S. TSUNEOKA: J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1933), 413 B. — F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 225. — H. KÜSTER: Brennstoff-Chem. **17** (1936), 221. — S. TSUTSUMI: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), 182.

[4] F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 225.

[5] F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 47.

[6] F. FISCHER, K. PETERS: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 228.

sind die mit Alkalicarbonat und insbesondere (mit einigen Ausnahmen) Kaliumcarbonat gefällten[1]. Dies bestätigt unsere Bemerkungen über Nickel auf Kieselgur bei anderen Hydrierungen (S. 669). Nur manchmal gibt es einige Ausnahmen. So wird der Katalysator Co-Mn sehr gut (und vielleicht sogar besser), auch wenn man mit Natriumcarbonat fällt[1].

Tabelle 84. *Einfluß der Herstellungsweise des Katalysators bei der Benzinsynthese.* (Nach FISCHER und MEYER sowie FISCHER und KOCH.) Katalysatoren: Ni + 18 % ThO_2 + 100 % Kieselgur bzw. Co + 18 % ThO_2 + 100 % Kieselgur.

Herstellungsweise	Kohlenwasserstoffausbeute cm³/m³ Mischgas					
	Ni-Kontakt			Co-Kontakt		
	Benzin	Öl	Summe	Benzin	Öl	Summe
Erhitzen von Nitraten ..	—	Spur	—	—	0,5	0,5
Fällung mit Na_2CO_3 ...	55	48	103	46	15,5	61,5
Fällung mit $(NH_4)_2CO_3$	37	17	54	52	69	121
Fällung mit K_2CO_3	74	46	120	62	80	142
Fällung mit $KHCO_3$ ...	46	20	66	—	—	—

Übrigens scheint auch die Art der Fällung von Einfluß zu sein, in dem Sinne, daß es besser ist, die Nitratlösung dem fertigen Brei aus Kieselgur und Carbonatlösung zuzusetzen, als wenn man die Carbonatlösung zu einem Brei aus Nitrat und Kieselgur setzt[1]. Bei der Reduktion hat FISCHER eine Variante eingeführt: neben der Reduktion mit Wasserstoff oder mit Wassergas bei 350÷450° hat er auch die Reduktion mit Ammoniak oder Mischungen H_2-NH_3 bei etwa 450° mit sehr zufriedenstellendem Erfolg versucht[2]. Dieser Katalysator hat eine beträchtlich höhere Ausbeute an flüssigen Produkten (besonders hochsiedenden) gegeben, als der mit Wasserstoff reduzierte (Tabelle 85). Eine überzeugende

Tabelle 85. *Einfluß von Ammoniak bei der Reduktion des Katalysators für die Benzinsynthese mit Wasserstoff.* (Nach FISCHER und MEYER.) Normalkontakt: Ni + 20 % Mn + + 10 % Al_2O_3 + 100 % Kieselgur.

Betriebsdauer Stunden	Temperatur °C	Kohlenwasserstoffausbeute cm³/m³ Mischgas	
		ohne NH_3	mit NH_3
64	191	127	153
283	197	112	148
619	203	100	140

Erklärung hierfür ist nicht gegeben worden. Die Reduktion von NiO ist ganz schwach exotherm, und daher sollte die Kühlung durch die endotherme Zersetzung des Ammoniaks eine untergeordnete Rolle bei der Verringerung der Sinterung des Nickels spielen. Wahrscheinlicher ist das Eingreifen irgendeines chemischen Faktors, etwa der Bildung von Nickelnitriden, ähnlich

[1] F. FISCHER, K. KOCH: Brennstoff-Chem. **13** (1932), 61. — F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 225; **14** (1933), 47.
[2] F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 64, 86.

wie wir das später bei den Eisenkatalysatoren[1] sehen werden, oder die Erleichterung der schon erwähnten Aluminatbildung nach der Theorie von TRAMBOUZE und PERRIN[2].

β) Kobaltkatalysatoren.

Wie gesagt, waren es die Kobaltkatalysatoren, die anfangs hauptsächlich technisch verwendet wurden, weil sie in der ersten Zeit als die besten anerkannt waren. Die Überlegenheit des Kobalts über Nickel und Eisen hatte FISCHER schon bei seinen ersten Versuchen[3] angetroffen. Jedoch bedarf auch dieser Katalysator der Verstärker, und als solche wurden die Oxyde von Mangan und Thorium erprobt, wobei auch hier, wie beim Nickel, ThO_2 überlegen ist[4]. FISCHER selbst hat Versuche mit diesem Katalysator parallel mit dem Nickelkatalysator durchgeführt und im ganzen die gleichen Optimumbedingungen gefunden: Gewichtsverhältnis $ThO_2 : Co = 18 : 100$, Kieselgur : Co = 1 : 1 bis 2 : 1 (Tabellen 82 und 83).

Der Katalysator mit den besten Resultaten, der auch meist benutzt wurde, hatte die Zusammensetzung $Co : ThO_2$: Kieselgur = 100 : 18 : 100, und damit erhielt man bis zu 150 g flüssige Kohlenwasserstoffe je Kubikmeter Wassergas[5] bei Atmosphärendruck und bis zu 186 g Ausbeute unter leichtem Überdruck[6]. FISCHER fand auch bei diesem Katalysator wie beim Nickel, daß die besten Ergebnisse durch Fällung mit K_2CO_3 (Tabelle 84)[7] und mit salzsäuregewaschener Kieselgur zur Entfernung des Eisens[8] erzielt werden.

Später hat ROELEN[9] von der Ruhrchemie als zweiten Verstärker Magnesiumoxyd hinzugefügt. Die so erhaltenen Katalysatoren waren wirksamer und thermisch und mechanisch widerstandsfähiger. Nach ROELEN hängt die verstärkende Wirkung des Magnesiumoxyds damit zusammen, daß es mit CoO feste Lösungen bildet und so die Sinterung des metallischen Kobalts während der Reduktion erschwert. Diese Annahme scheint recht wahrscheinlich und steht auch in Übereinstimmung mit entsprechenden Beobachtungen z. B. bei Ammoniakkatalysatoren sowie mit Beobachtungen von CRAXFORD[10], wonach die Reduktion des Katalysators die empfindlichste Operation ist, von der die Aktivität des Kontakts stark abhängt. Man beachte in diesem Zusammenhang, daß diese Reduktion, im Gegensatz zu der des Nickels, exothermer wegen der möglichen Bildung von Kobalt(II)-Kobalt(III)oxyd beim Trocknen und Erhitzen des gefällten Katalysators werden kann (Tabelle 27, 515). So gelangte die Ruhrchemie zu einem Katalysator der Zusammensetzung $Co : ThO_2 : MgO$: Kieselgur = = 100 : 5 : 8 : 200, der als der beste in den technischen Anlagen verwandt wurde. Um die Sinterung während der Herstellung zu vermindern, wurde die Reduktion mit Wasserstoff unter Zusatz von Stickstoff als thermischem Ballast vorgenommen.

---

[1] R. B. ANDERSON, J. F. SHULTZ, B. SELIGMAN, W. K. HALL, H. H. STORCH: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 3502.

[2] Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228** (1949), 837, 1015; J. Chim. physique **47** (1950), 474.

[3] F. FISCHER: Brennstoff-Chem. **11** (1930), 489.

[4] F. FISCHER, H. KOCH: Brennstoff-Chem. **13** (1932), 61.

[5] F. FISCHER, H. PICHLER: Brennstoff-Chem. **17** (1936), 24.

[6] F. FISCHER, H. PICHLER: Brennstoff-Chem. **20** (1939), 221.

[7] F. FISCHER, K. KOCH: Brennstoff-Chem. **13** (1932), 61. — F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 225; **14** (1933), 47.

[8] F. FISCHER, K. PETERS: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 228.

[9] BIOS Final Report **447**, item 30.

[10] S. R. CRAXFORD: J. Soc. chem. Ind. **66** (1947), 440. — S. R. CRAXFORD, A. POLL: J. Chim. physique **47** (1950), 253.

Kürzlich erschien eine Arbeitsreihe von Anderson und Mitarbeitern über diesen doppelt verstärkten Katalysator und auch über den Katalysator Co-ThO_2-Kieselgur. Sie bestätigte den günstigen Einfluß des MgO in Richtung der Erhaltung einer feinen Verteilung des Kobalts[1]. Schon am unreduzierten Katalysator kann diese feine Verteilung im Elektronenmikroskop[2] festgestellt werden.

Kieselgur hat zwar allein schon diese Funktion, hauptsächlich dient sie aber dazu, eine Schrumpfung des Kontakts zu vermeiden[3]. Adsorptionsmessungen mit Kohlenmonoxyd an diesen Katalysatoren haben ferner gezeigt, daß der Verstärker sich fast ausschließlich an der Oberfläche befindet, analog dem Resultat von Emmett und Brunauer (s. S. 562) bei den Eisenkatalysatoren der Ammoniaksynthese.

Anderson und Mitarbeiter, deren Arbeiten über die Struktur der Kieselgurträger wir schon auf S. 665 besprochen haben[4], haben hinsichtlich des Einflusses der Kieselgursorte keine eindeutige Beziehung der Wirksamkeit zur Zusammensetzung, Teilchengröße, Oberflächenentwicklung und Struktur des Trägers finden können[5]. Sie haben nur einen Befund von Fischer, nämlich den schädlichen Einfluß des Eisengehaltes, bestätigen können, indem nämlich die besten Resultate beim geringsten Eisengehalt erzielt werden. Ferner haben sie auch den Fischerschen Befund der Nützlichkeit von Kieselgur mit kleinem Schüttgewicht bestätigt.

γ) *Eisenkatalysatoren.*

Eisenkatalysatoren waren die ersten, die Fischer und Tropsch untersucht haben[6], indem sie ihre Versuche mit Kontakten Fe-Cu (im Verhältnis bis zu 4 : 1) begannen. Die Ausbeuten waren nicht sehr hoch, ließen sich aber durch Zusatz von etwas Alkali steigern. Später wurden verschiedene Versuche in Amerika von Smith und Mitarbeitern[7] und in Japan von Kodama und Fujimura[8] gemacht. Jedoch sind die Ausbeuten stets kleiner als mit Kobalt. Eine gewisse Steigerung erhält man durch Arbeiten unter Druck. Recht wichtig ist die Anwesenheit von etwas Alkali, jedoch nicht zuviel, damit keine sauerstoffhaltigen Verbindungen entstehen (s. Tabellen 64 und 65, S. 630 und 631, bei den Oberflächenverstärkern). Meistens genügen 0,5 % Alkalicarbonat.

Diese Katalysatoren wurden von der *Ruhrchemie* auch in einigen technischen Versuchen eingesetzt, doch ist nicht bekannt, daß sie laufend benutzt wurden. Ihr größter Nachteil scheint in der höheren Methanbildung zu liegen. Außerdem

---

[1] R. B. Anderson, W. K. Hall, L. J. E. Hofer: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 2465.

[2] J. T. McCartney, B. Seligman, W. K. Hall, R. B. Anderson: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 505.

[3] R. B. Anderson, W. K. Hall, L. J. E. Hofer: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 2465.

[4] R. B. Anderson, J. T. McCartney, W. K. Hall, L. J. E. Hofer: Ind. Engng. Chem. **39** (1950), 1618.

[5] R. B. Anderson, A. Krieg, B. Seligman, W. Tarn: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 2347.

[6] F. Fischer, H. Tropsch: Brennstoff-Chem. **7** (1926), 97; **9** (1928), 21; Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 830.

[7] D. F. Smith, C. O. Hawk, P. L. Golden: J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 3221.

[8] K. Fujimura: J. Soc. chem. Ind. Japan **34** (1931), 136 B. — S. Kodama: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **14** (1930), 169. — S. Kodama, K. Fujimura: J. Soc. chem. Ind. Japan **34** (1931), 14 B.

haben sie die Eigentümlichkeit, als Nebenprodukt hauptsächlich CO_2 anstatt H_2O zu liefern. Anstatt der Gleichung

$$CO + 2H_2 = -CH_2- + H_2O \quad (1)$$

läuft also die Hydrierung des Kohlenoxyds mehr nach

$$2CO + H_2 = -CH_2- + CO_2. \quad (2)$$

Dies wird dahin gedeutet[1], daß Reaktion (2) eine Überlagerung von Reaktion (1) und der Wassergasreaktion

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

sei, nachdem ja Eisen für diese ein guter Katalysator ist. Bei geringer Strömungsgeschwindigkeit findet nämlich auch an Kobalt Reaktion (2) statt.

Nach dem Krieg wurde das Studium dieses Prozesses sowohl in Amerika als auch in Deutschland wieder aufgenommen. In USA haben ANDERSON und Mitarbeiter[2] hauptsächlich Versuche mit trägerlosen Eisenkatalysatoren vom Typ der für die Ammoniaksynthese benutzten und auf S. 567 erwähnten mit guten Ergebnissen durchgeführt. Diese Katalysatoren werden wirksamer, wenn man sie mit Ammoniak reduziert[3], weil sich dabei Nitride bilden, die der Alterung durch Kohleabscheidung oder Oxydation besser widerstehen sollen. In Deutschland haben KÖLBEL und seine Mitarbeiter[4] genaue Versuche mit Trägerkatalysatoren (Kieselgur oder Magnesiumoxyd) gemacht und unter anderem gefunden, daß man das Kupfer bis auf 0,5 % vermindern kann, ohne die Ausbeute zu verändern, und daß der Katalysator, um gut zu sein, vor der Reduktion aus γ-Fe_2O_3 bestehen muß. KÖLBEL hat auch gute praktische Ergebnisse erzielt.

δ) Verschiedene Katalysatoren.

Außer den drei vorstehend betrachteten Grundtypen Nickel-ThO_2-MnO-Al_2O_3, Co-ThO_2-MgO und Fe-Cu-Alkali sind zahlreiche andere, vor allem von den Japanern[5], studiert worden. Unter ihnen sind einige, die gleichzeitig Nickel und Kobalt enthalten, aber auch nicht besser arbeiten als eines dieser Metalle allein, und andere, in denen unter den verstärkenden Oxyden auch das des Urans vorkommt. Man hat auch Katalysatoren mit bis zu fünf Komponenten (Metallen und verstärkenden Oxyden) erprobt. Aber wegen der komplizierten Zusammensetzung und der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen geben diese Versuche kein klares Bild von dem Einfluß der verschiedenen Zusätze. Wir wollen uns daher darauf beschränken, in Tabelle 86 die Zusammensetzung und die Ausbeute der meisten dieser Katalysatoren zu bringen.

---

[1] H. KÖLBEL und Mitarbeiter: Chemie-Ing.-Techn. **23** (1951), 153.

[2] H. H. STORCH, N. GOLUMBIC, R. B. ANDERSON: The FISCHER-TROPSCH and Related Syntheses. New York, 1951.

[3] R. B. ANDERSON, J. F. SHULTZ, B. SELIGMAN, W. K. HALL, H. H. STORCH: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 3502.

[4] H. KÖLBEL, P. ACKERMANN, E. RUSCHENBURG, R. LANGHEIM, F. ENGELHARDT: Chemie-Ing.-Techn. **23** (1951), 153, 183.

[5] S. TSUNEOKA, Y. MURATA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **34** (1938), 280; J. Soc. chem. Ind. Japan **41** (1938), 52 B. — S. TSUTSUMI: J. chem. Soc. Japan **58** (1937), 996; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **35** (1939), 435; **36** (1939), 335. — J. KATAYAMA, Y. MURATA, H. KOIDE, S. TSUNEOKA: J. Soc. chem. Ind. Japan **41** (1938), 393 B; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **34** (1938), 1181.

Tabelle 86. *Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese.*

Katalysator	Zusammensetzung	Ausbeute g/m³ $CO+H_2$	Literatur*	sonstige Literatur
a) Binäre Mischungen:				
Fe-Co	—	—	—	105, 138
Fe-Ni	—	—	—	120, 138, 161
Fe-Cu	100 : 28	51	26	9, 11, 12, 13, 14, 36, 38, 51, 54, 55, 56, 57, 58, 67, 93, 100, 101, 102, 104, 105, 130, 137, 142, 144, 159
Fe-Ag	—	—	—	13
Fe-Pd	—	—	—	54
Fe-Pb	—	—	—	38
Fe-C	—	—	—	54
Fe-Na_2CO_3; Fe-Li_2CO_3	—	80	106	13
Fe-K_2CO_3	—	80	106	9, 13, 102, 105, 108, 141, 142
Fe-Rb_2CO_3; Fe-Cs_2CO_3	—	80	106	—
Fe-$CaCO_3$; Fe-$SrCO_3$; Fe-$BaCO_3$	—	—	—	13
Fe-BeO	—	—	—	54
Fe-MgO; Fe-ZnO; Fe-MnO	—	—	—	13, 54
Fe-Al_2O_3	100 : 100	11	136	13, 54
Fe-Cr_2O_3	—	—	—	13, 54
Fe-Fe_2O_3	—	—	—	54
Fe-SiO_2	—	—	—	13, 54
Fe-ThO_2	0,25 : 100	39	131	—
Fe-MoO_3; Fe-WO_3	—	—	—	13
Fe-U_3O_8; Fe-Seltene Erdoxyde	—	—	—	54
Fe-Al_2O_3; Fe-SiO_2 (Skelettkontakt)	—	—	—	45
Co-Ni	—	—	—	42, 120, 158
Co-Cu	100 : 50	8	34	39, 54, 57, 85, 105, 143, 144, 164
Co-Pd; Co-C	—	—	—	54
Co-K_2CO_3	—	—	—	49
Co-BeO	—	—	—	54
Co-MgO	100 : 20	141	23	2, 3, 39, 54, 111
Co-ZnO	100 : 20	30	39	54
Co-MnO	100 : 15	105	36	39, 54, 85, 161
Co-Al_2O_3	100 : 33	70	136	39, 54, 85
Co-Cr_2O_3	100 : 20	11	39	54, 143
Co-Fe_2O_3	—	—	—	54
Co-Ce_2O_3	—	—	—	54, 61
Co-SiO_2	—	—	—	54
Co-ThO_2	100 : 18	186	50	2, 3, 4, 6, 20, 21, 25, 28, 30, 36, 39, 40, 48, 51, 52, 71, 73, 74, 75, 76, 77, 82, 83, 85, 90, 91, 111, 126, 134, 136, 146, 161, 167, 168

* Die Literatur-Fußnoten zu dieser Tabelle befinden sich auf S. 688 ff.

Fortsetzung der Tabelle 86

Katalysator	Zusammensetzung	Ausbeute g/m³ $CO+H_2$	Literatur	sonstige Literatur
$Co\text{-}U_3O_8$	—	—	—	54, 161
$Co\text{-}Al_2O_3$ (Skelettkontakt)	—	115	135	45
$Co\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	—	63	45	120, 135, 156, 157
Ni-Cu	—	—	—	42, 54, 161
Ni-Ag; Ni-Bi	—	—	—	42
Ni-Pd; Ni-C	—	—	—	54
$Ni\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	150
Ni-BeO	—	—	—	54
Ni-MgO	—	—	—	54, 80, 161
Ni-CaO	—	—	—	161
Ni-ZnO	—	—	—	54, 161
Ni-MnO	100 : 20	95	163	42, 54, 62, 134, 161
$Ni\text{-}Al_2O_3$	100 : 100	47	136	42, 54, 152, 153, 161
$Ni\text{-}Cr_2O_3$	—	—	—	54, 62
$Ni\text{-}Fe_2O_3$	—	—	—	54
$Ni\text{-}SiO_2$	—	—	—	54, 161
$Ni\text{-}ThO_2$	100 : 18	85	42	36,47,60,65,82,107,161
$Ni\text{-}U_3O_8$	—	—	—	56, 62, 160
Ni-Seltene Erdoxyde	—	—	—	54
$Ni\text{-}Al_2O_3$ (Skelettkontakt)	—	53	45	135, 157
$Ni\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	—	38	45	120, 156, 157
$Cu\text{-}ThO_2$	0,25 : 100	—	—	131
$Ru\text{-}K_2CO_3$	100 : 0,7	130	129	37, 51, 128
$Ru\text{-}Na_2CO_3$; $Ru\text{-}Li_2CO_3$; $Ru\text{-}Rb_2CO_3$	—	—	—	37
$Ru\text{-}ThO_2$	—	—	—	37
$ThO_2\text{-}K_2CO_3$	100 : 0,6	65	131	132
$ThO_2\text{-}ZnO$	100 : 33	59	131	133
$ThO_2\text{-}Al_2O_3$	100 : 20	56	131	132
$ThO_2\text{-}Cr_2O_3$	—	49	131	—
$ZnO\text{-}Al_2O_3$	100 : 63	41	131	132
$Al_2O_3\text{-}Cr_2O_3$	100 : 10	10	131	—
b) Ternäre Mischungen:				
Fe-Co-Cu	100 : 100 : 10	15	105	159
$Fe\text{-}Co\text{-}Al_2O_3$	—	—	—	105
$Fe\text{-}Co\text{-}ThO_2$	—	—	—	39
$Fe\text{-}Ni\text{-}Al_2O_3$; $Fe\text{-}Ni\text{-}Cr_2O_3$	—	—	—	115, 159
$Fe\text{-}Ni\text{-}ThO_2$; $Fe\text{-}Ni\text{-}U_3O_8$	—	—	—	115, 159
Fe-Cu-Ni	—	—	—	67, 159
$Fe\text{-}Cu\text{-}Na_2CO_3$	—	—	—	87, 88, 97, 114, 120,
$Fe\text{-}Cu\text{-}K_2CO_3$	100 : 5 : 0,5	168	147	9, 13, 19, 26, 35, 55, 70, 93, 97, 100, 102, 103, 104, 105, 109, 111, 115, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 139, 140, 141, 142, 159
$Fe\text{-}Cu\text{-}Rb_2CO_3$		—	—	114
$Fe\text{-}Cu\text{-}MgO$	—	—	—	87, 159
$Fe\text{-}Cu\text{-}ZnO$	—	—	—	119
$Fe\text{-}Cu\text{-}MnO$	100 : 33 : 43	30	16	89, 91, 92, 110, 121, 144, 159

Fortsetzung der Tabelle 86

Katalysator	Zusammensetzung	Ausbeute g/m³ $CO+H_2$	Literatur	sonstige Literatur
$Fe\text{-}Cu\text{-}Al_2O_3$	—	—	—	115, 159
$Fe\text{-}Cu\text{-}Cr_2O_3$	—	—	—	110, 115, 119, 159
$Fe\text{-}Cu\text{-}B_2O_3$	—	—	—	93, 116, 118, 123
$Fe\text{-}Cu\text{-}ThO_2$; $Fe\text{-}Cu\text{-}U_3O_8$	—	—	—	115, 159
$Fe\text{-}MgO\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	5, 9, 70, 141, 142
Fe-MgO-CaO	—	—	—	102
$Fe\text{-}Al_2O_3\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	9, 138, 141, 142, 143
$Fe\text{-}ZrO_2\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	141
$Fe\text{-}Ni\text{-}Al_2O_3$ (Skelettkontakt)	100 : 100 : x	49	45	—
$Fe\text{-}Ni\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	—	—	—	45
$Fe\text{-}Cu\text{-}Al_2O_3$ (Skelettkontakt)	—	—	—	45, 157
Co-Ni-Cu	—	—	—	158
Co-Ni-MnO	—	—	—	158
$Co\text{-}Ni\text{-}Al_2O_3$	—	—	—	158
$Co\text{-}Ni\text{-}Cr_2O_3$	—	—	—	158, 161
$Co\text{-}Ni\text{-}ThO_2$	—	—	—	40, 158
$Co\text{-}Ni\text{-}U_3O_8$	—	—	—	158
Co-Cu-Cd	—	—	—	86
$Co\text{-}Cu\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	105
Co-Cu-BeO	—	—	—	86
Co-Cu-MgO	100 : 33 : 15	32	86	59
Co-Cu-ZnO	100 : 50 : 75	7	34	16, 33, 59, 86, 125
Co-Cu-MnO	100 : 10 : 15	83	39	16, 17, 32, 33, 34, 81, 86, 110, 125, 138, 143, 144, 145
$Co\text{-}Cu\text{-}Al_2O_3$	100 : 50 : 75	4	34	33, 125
$Co\text{-}Cu\text{-}Cr_2O_3$	—	—	—	59, 110, 143
$Co\text{-}Cu\text{-}Ce_2O_3$	100 : 50 : 75	7	34	33, 86, 125
$Co\text{-}Cu\text{-}ThO_2$	100 : 11 : 22	115	164	36, 49, 59, 85, 105, 165, 166
$Co\text{-}Cu\text{-}ZrO_2$	100 : 33 : 15	21	86	—
$Co\text{-}Cu\text{-}TiO_2$	—	—	—	86
$Co\text{-}Cu\text{-}MoO_3$; $Co\text{-}Cu\text{-}WO_3$	—	—	—	59
$Co\text{-}Cu\text{-}U_3O_8$	—	—	—	59, 71, 120, 143, 160, 161
$Co\text{-}Ag\text{-}U_3O_8$	100 : 10 : 12	108	160	—
$Co\text{-}MgO\text{-}ThO_2$	100 : 3 : 6	130	69	2, 3, 4, 7, 8, 22, 23, 24, 30, 68, 76, 84, 147, 148, 168
$Co\text{-}MnO\text{-}Al_2O_3$	100 : 15 : 1	59	39	—
$Co\text{-}MnO\text{-}ThO_2$	—	—	—	134
$Co\text{-}ThO_2\text{-}Na_2CO_3$	100 : 18 : 1	65	83	—
$Co\text{-}ThO_2\text{-}K_2CO_3$	100 : 18 : 1	61	83	—
$Co\text{-}ThO_2\text{-}U_3O_8$	—	—	—	100
Co-Ni-MgO (Skelettkontakt)	—	—	—	156
$Co\text{-}Ni\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	100 : 100 : x	113	45	36, 120, 155, 156, 157
$Co\text{-}Cu\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	100 : 5 : x	22	45	—
$Ni\text{-}Cu\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	105
Ni-Cu-MnO	—	—	—	62
$Ni\text{-}Cu\text{-}ThO_2$	100 : 25 : 22	8	44	42
$Ni\text{-}Ag\text{-}ThO_2$	—	—	—	134
$Ni\text{-}Hg\text{-}ThO_2$	—	—	—	80

Fortsetzung der Tabelle 86

Katalysator	Zusammensetzung	Ausbeute g/m³ $CO+H_2$	Literatur	sonstige Literatur
$Ni\text{-}MnO\text{-}Rb_2CO_3$	—	—	—	62
$Ni\text{-}MnO\text{-}Al_2O_3$	100 : 24 : 9	118	1	28, 31, 36, 42, 43, 46, 48, 51, 53, 62, 63, 113, 120, 127, 134, 149, 154
$Ni\text{-}MnO\text{-}Cr_2O_3$	100 : 12 : 3	56	62	134
$Ni\text{-}MnO\text{-}ThO_2$	100 : 15 : 3	96	62	63, 120
$Ni\text{-}MnO\text{-}MoO_3$	100 : 12 : 3	53	62	—
$Ni\text{-}MnO\text{-}WO_3$	100 : 12 : 3	69	62	—
$Ni\text{-}MnO\text{-}U_3O_8$	100 : 12 : 3	71	62	—
$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$	—	—	—	151
$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}ThO_2$	100 : 18 : 18	5	42	47
$Ni\text{-}ThO_2\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	18, 62
$Ni\text{-}ThO_2\text{-}Rb_2CO_3$	—	—	—	62
$Ni\text{-}U_3O_8\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	62
$Ni\text{-}Cu\text{-}Al_2O_3$ (Skelettkontakt)	100 : 10 : x	3	45	—
$Ni\text{-}Mn\text{-}Al_2O_3$ (Skelettkontakt)	100 : 20 : x	32	45	—
$Ni\text{-}Mn\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	—	—	—	157
$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	—	—	—	45
$Ru\text{-}Al_2O_3\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	37
$ThO_2\text{-}ZnO\text{-}Alkali$	—	—	—	133
$ThO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}K_2CO_3$	100 : 20 : 3	25	131	133
c) Quaternäre Mischungen:				
$Fe\text{-}Co\text{-}Cu\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	105
$Fe\text{-}Co\text{-}Cu\text{-}MnO$	100 : 100 : 67 : 89	11	16	86
$Fe\text{-}Ni\text{-}Cu\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	105, 115, 159
$Fe\text{-}Cu\text{-}MgO\text{-}Na_2CO_3$	—	—	—	87
$Fe\text{-}Cu\text{-}MgO\text{-}K_2CO_3$	100 : 25 : 5 : 6	111	96	115, 159
$Fe\text{-}Cu\text{-}MgO\text{-}B_2O_3$	—	—	—	116, 119
$Fe\text{-}Cu\text{-}BaO\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	101
$Fe\text{-}Cu\text{-}ZnO\text{-}K_2CO_3$	100 : 100 : 133 : 8	31	16	15
$Fe\text{-}Cu\text{-}ZnO\text{-}B_2O_3$	—	—	—	119
$Fe\text{-}Cu\text{-}MnO\text{-}K_2CO_3$	100 : 25 : 2 : 2	62	159	15, 36, 48, 92, 94, 95, 112, 114, 115, 121, 124
$Fe\text{-}Cu\text{-}MnO\text{-}Rb_2CO_3$	100 : 25 : 2 : 2	—	—	114
$Fe\text{-}Cu\text{-}MnO\text{-}B_2O_3$	—	—	—	92, 95, 116, 119
$Fe\text{-}Cu\text{-}B_2O_3\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	93, 118, 123
$Fe\text{-}Cu\text{-}SiO_2\text{-}K_2CO_3$	100 : 10 : 9 : 24	142	147	—
$Fe\text{-}Cu\text{-}ThO_2\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	27, 28, 29
$Fe\text{-}Ag\text{-}MnO\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	112
$Fe\text{-}Co\text{-}Ni\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	16 : 100 : 100 : x	22	45	—
$Co\text{-}Ni\text{-}MgO\text{-}ThO_2$	100 : 43 : 11 : 7	120	163	—
$Co\text{-}Ni\text{-}MnO\text{-}U_3O_8$	100 : 100 : 40 : 40	125	158	79
$Co\text{-}Cu\text{-}MnO\text{-}U_3O_8$	100 : 10 : 5 : 12	102	160	71, 120
$Co\text{-}Cu\text{-}ThO_2\text{-}K_2CO_3$	—	—	—	105
$Co\text{-}Cu\text{-}ThO_2\text{-}Ce_2O_3$	100 : 11 : 22 : 3	126	41	39, 64, 71
$Co\text{-}Cu\text{-}ThO_2\text{-}U_3O_8$	100 : 12,5 : 2,5 : 1,2	145	61	60, 99, 100, 120
$Co\text{-}Ce_2O_3\text{-}ThO_2\text{-}B_2O_3$	—	—	—	72
$Co\text{-}Ni\text{-}Cu\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	—	—	—	45
$Co\text{-}Ni\text{-}Mn\text{-}SiO_2$ (Skelettkontakt)	100 : 100 : 20 : x	62	45	157

Fortsetzung der Tabelle 86

Katalysator	Zusammensetzung	Ausbeute g/m³ CO+H₂	Literatur	sonstige Literatur
Co-Ni-Cr-SiO_2 (Skelettkontakt)	—	—	—	45
Co-Ni-Al_2O_3-SiO_2 (Skelettkontakt)	100 : 100 : x : y	49	45	—
Co-Ni-ThO_2-SiO_2 (Skelettkontakt)	—	—	—	45
Ni-Cu-MnO-Al_2O_3	100 : 13,5 : 24 : 9	93	44	—
Ni-Cu-MnO-Cr_2O_3	—	—	—	134
Ni-MnO-Al_2O_3-K_2CO_3	100 : 24 : 9 : 6	73	43	—
Ni-MnO-ThO_2-U_3O_8	100 : 20 : 4 : 8	117	160	162
d) Quinäre Mischungen:				
Fe-Co-Cu-ZnO-K_2CO_3	100:100:200:165:7	10	16	—
Fe-Cu-Ni-ThO_2-Ce_2O_3	—	—	—	67
Fe-Cu-MnO-MgO-K_2CO_3	—	—	—	114
Fe-Cu-MnO-CaO-K_2CO_3	—	—	—	112, 114
Fe-Cu-MnO-BaO-K_2CO_3	—	—	—	112, 114
Fe-Cu-MnO-CdO-K_2CO_3	—	—	—	112
Fe-Cu-MnO-PbO-K_2CO_3	—	—	—	112
Fe-Cu-MnO-SnO-K_2CO_3	—	—	—	112
Fe-Cu-MnO-Al_2O_3-K_2CO_3	100 : 25 : 2 : 3 : 2	66	112	—
Fe-Cu-MnO-Bi_2O_3-K_2CO_3	—	—	—	112
Fe-Cu-MnO-B_2O_3-K_2CO_3	100 : 25 : 2 : 20 : 7	90	95	92, 98, 99, 116
Fe-Cu-MnO-WO_3-K_2CO_3	—	—	—	112
Fe-MgO-Cr_2O_3-SiO_2-K_2CO_3	— —	—	—	10
Co-Ni-MnO-ThO_2-U_3O_8	100 : 100 : 30 : 6 : 30	116	158	78
Co-Cu-Cr_2O_3-Ce_2O_3-ThO_2	100:12:0,6:13,5:6,5	159	64	66

Literatur zu Tabelle 86.

[1] A. AICHER, W. W. MIDDLETON, J. J. WALKER: J. Soc. chem. Ind. **54** (1935), 313 T.

[2] R. B. ANDERSON, W. K. HALL, H. HEWLETT, B. SELIGMAN: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 3114.

[3] R. B. ANDERSON, W. K. HALL, L. J. E. HOFER: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 2465.

[4] R. B. ANDERSON, W. K. HALL, A. KRIEG, B. SELIGMAN: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 183.

[5] R. B. ANDERSON, L. J. E. HOFER, E. M. COHN, B. SELIGMAN: J. Amer. chem. Soc. **73** (1951), 944.

[6] R. B. ANDERSON, A. KRIEG, R. A. FRIEDEL, L. S. MASON: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2189.

[7] R. B. ANDERSON, A. KRIEG, B. SELIGMAN, W. E. O'NEILL: Ind. Engng. Chem. **39** (1947), 1548.

[8] R. B. ANDERSON, A. KRIEG, B. SELIGMAN, W. TARN: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 2347.

[9] R. B. ANDERSON, B. SELIGMAN, J. F. SHULTZ, R. KELLY, M. A. ELLIOTT: Ind. Engng. Chem. **44** (1952), 391.

[10] R. B. ANDERSON, J. F. SHULTZ, B. SELIGMAN, W. K. HALL, H. H. STORCH: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 3502.

[11] J. ANTHEAUME: Ann. Office nat. Combustibles liquides **10** (1935), 473.

[12] J. ANTHEAUME, E. LECARRIÈRE, R. REANT: Chim. et Ind. **31** (1934), Sond. No. 4, 421.

[13] C. AUDIBERT, A. RAINEAU: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 880.

[14] H. BAHR: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **9** (1930), 514.

[15] A. N. Baschkirow, Y. B. Kryukow, Yu. B. Kagan: C. R. Acad. Sci. URSS **67** (1949), 1029; **78** (1951), 275.
[16] E. Berl, K. Jüngling: Z. angew. Chem. **43** (1930), 435.
[17] B. A. Buylla, J. M. Pertierra: An. Real Soc. españ. Física Quím. **27** (1927), 23.
[18] K. M. Chakravarty, P. B. Chakravarty: Sci. and Cult. **12** (1946), 110.
[19] T. Y. Chao, W. W. Hsu, C. Wen: J. Chin. chem. Soc. **12** (1945), 1.
[20] S. R. Craxford: Trans. Faraday Soc. **35** (1939), 946; Brennstoff-Chem. **20**, (1939), 263.
[21] — Trans. Faraday Soc. **42** (1946), 576, 580.
[22] — J. Soc. chem. Ind. **66** (1947), 440.
[23] — Fuel **26** (1947), 119.
[24] S. A. Craxford, A. Poll: J. Chim. physique **47** (1950), 253.
[25] S. R. Craxford, E. K. Rideal: J. chem. Soc. (London) **1939**, 1604.
[26] E. Decazzière, J. Antheaume: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196** (1933), 1889.
[27] J. T. Eiduss: Bull. Acad. Sci. URSS **1944**, 255, 349; **1945**, 62.
[28] — Bull. Acad. Sci. URSS **1946**, 447; J. allg. Chem. URSS **16** (1946), 869, 875.
[29] J. T. Eiduss, N. W. Elagina: Bull. Acad. Sci. URSS **1943**, 305.
[30] J. T. Eiduss, I. W. Gussewa: Bull. Acad. Sci. URSS **1950**, 287.
[31] J. T. Eiduss, B. A. Kasanski, N. D. Zelinsky: Bull. Acad. Sci. URSS **1941**, 27.
[32] O. C. Elvins: J. Soc. chem. Ind. **46** (1927), 473 T.
[33] O. C. Elvins, A. W. Nash: Fuel **5** (1926), 263; Nature **118** (1926), 154.
[34] A. Erdely, A. W. Nash: J. Soc. chem. Ind. **47** (1928), 219 T.
[35] F. Fischer: Brennstoff-Chem. **11** (1930), 489.
[36] — Brennstoff-Chem. **16** (1935), 1.
[37] F. Fischer, Th. Bahr, A. Mensel: Brennstoff-Chem. **16** (1935), 466; Ber. dtsch. chem. Ges. **69** B (1936), 183.
[38] F. Fischer, P. Dilthey: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **9** (1930), 501, 512.
[39] F. Fischer, H. Koch: Brennstoff-Chem. **13** (1932), 61.
[40] — Brennstoff-Chem. **13** (1932), 428.
[41] F. Fischer, H. Küster: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 3.
[42] F. Fischer, K. Meyer: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 225.
[43] — Brennstoff-Chem. **14** (1933), 47, 86.
[44] — Brennstoff-Chem. **14** (1933), 64.
[45] — Brennstoff-Chem. **15** (1934), 84, 107; Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 253.
[46] — Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11** (1934), 497.
[47] F. Fischer, K. Peters: Brennstoff-Chem. **12** (1931), 286.
[48] F. Fischer, H. Pichler: Brennstoff-Chem. **14** (1933), 306.
[49] — Brennstoff-Chem. **17** (1936), 24.
[50] — Brennstoff-Chem. **20** (1939), 41, 221.
[51] — Brennstoff-Chem. **20** (1939), 247.
[52] — Ber. dtsch. chem. Ges. **72** B (1939), 327.
[53] F. Fischer, O. Roelen, W. Feisst: Brennstoff-Chem. **13** (1932), 461.
[54] F. Fischer, H. Tropsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 830; Brennstoff-Chem. **7** (1926), 97.
[55] — Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 1330.
[56] — Brennstoff-Chem. **9** (1928), 21.
[57] — Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **10** (1930), 313.
[58] K. Fujimura: J. Soc. chem. Ind. Japan **34** (1931), 136 B.
[59] — J. Soc. chem. Ind. Japan **34** (1931), 227 B, 384 B.
[60] — J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (1932), 179 B.
[61] K. Fujimura, S. Tsuneoka: J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (1932), 415 B.
[62] — J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1933), 119 B, 413 B; **37** (1934), 704 B.
[63] K. Fujimura, S. Tsuneoka, K. Kawanachi: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **24** (1934), 93.
[64] J. C. Ghosh, N. G. Basak: Petroleum **11** (1948), 131.
[65] J. C. Ghosh, N. G. Basak, G. N. Badami: Current Sci. **16** (1947), 353.
[66] J. C. Ghosh, S. L. Sastry: Nature **156** (1945), 506.
[67] J. C. Ghosh, S. Sin: J. Indian chem. Soc. **12** (1935), 53.
[68] C. C. Hall, S. L. Smith: J. Soc. chem. Ind. **65** (1946), 128.
[69] — J. Instn. Petroleum Technologists **33** (1947), 439.
[70] W. K. Hall, W. H. Tarn, R. B. Anderson: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 5436.

[71] S. Hamai, S. Hayashi, K. Shimamura: Bull. Soc. chim. Japan **17** (1942), 252, 339, 451, 463.
[72] S. Hamay, S. Hayashi, K. Shimamura, H. Igarashi: Bull. Soc. chim. Japan **17** (1942), 166.
[73] E. F. G. Herington: Chem. and Ind. **65** (1946), 346.
[74] E. F. G. Herington, L. A. Woodward: Brennstoff-Chem. **20** (1939), 319; Trans. Faraday Soc. **35** (1939), 958.
[75] L. J. E. Hofer, E. M. Cohn, W. C. Peebles: J. physic. Colloid Chem. **53** (1948), 661.
[76] L. J. E. Hofer, W. C. Peebles: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 893, 2497.
[77] B. B. Jorofejew, A. P. Runtzo, A. A. Wolkowa: Acta physicochim. URSS **13** (1940), 111.
[78] I. Katayama, Y. Murata, H. Koide, S. Tsuneoka: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **34** (1938), 1181.
[79] G. Kimpflim: Génie Civil **119** (1942), 279.
[80] N. A. Kljukwin, J. N. Wolnow: Chem. festen Brennstoffe **4** (1933), 355.
[81] K. Kobayashi, K. Yamamoto: J. Soc. chem. Ind. Japan **32** (1929), 23 B.
[82] H. Koch: Glückauf **71** (1935), 85.
[83] H. Koch, R. Billig: Brennstoff-Chem. **21** (1940), 157.
[84] H. Koch, W. Fifert: Brennstoff-Chem. **30** (1949), 213.
[85] S. Kodama: J. Soc. chem. Ind. Japan **32** (1929), 4 B, 6 B, 258 B.
[86] — J. Soc. chem. Ind. Japan **33** (1930), 60 B, 202 B.
[87] — J. Soc. chem. Ind. Japan **33** (1930), 399 B.
[88] S. Kodama, K. Fujimura: J. Soc. chem. Ind. Japan **34** (1931), 14 B.
[89] S. Kodama, S. Matsumura, K. Tarama, T. Ando, K. Yoshimura: J. Soc. chem. Ind. Japan **45** (1942), 254 B.
[90] S. Kodama, S. Matsumura, T. Ando: J. Soc. chem. Ind. Japan **44** (1941), 920 B.
[91] S. Kodama, S. Matsumura, K. Tarama, T. Ando, K. Yoshimura: J. Soc. chem. Ind. Japan **47** (1944), 1 B.
[92] S. Kodama, S. Matsumura, K. Yoshimura, Y. Nishibayashi, N. Kadoka, E. Jwamura: J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **51** (1948), 98.
[93] S. Kodama, Y. Murata, L. Hera: J. Soc. chem. Ind. Japan **50** (1947), 119 B.
[94] S. Kodama, H. Tahara: J. Soc. chem. Ind. Japan **45** (1942), 1260 B.
[95] S. Kodama, H. Tahara, I. Fukushima, M. Iwao, S. Komazawa, K. Kimura: J. Soc. chem. Ind. Japan **45** (1942), 1263 B.
[96] S. Kodama, H. Tahara, O. Imai, T. Yamada: J. Soc. chem. Ind. Japan **50** (1947), 121 B.
[97] S. Kodama, H. Tahara, T. Nakabayashi, M. Hongo: J. chem. Soc. Japan **51** (1948), 23 B.
[98] S. Kodama, K. Tarama, A. Mishima, K. Fujita, M. Yasuda: J. Soc. chem. Ind. Japan **46** (1943), 69 B, 404 B.
[99] S. Kodama, K. Tarama, T. Oshima, K. Fujita: J. Soc. chem. Ind. Japan **44** (1941), 270 B.
[100] S. Kodama, K. Tarama, T. Takazawa, K. Fujita, T. Tejima, S. Ito, Y. Yokomaku: J. Soc. chem. Ind. Japan **48** (1945), 3 B.
[101] H. Kölbel, P. Ackermann, R. Jutza, H. Tentshert: Erdöl u. Kohle **2** (1949), 278.
[102] H. Kölbel, P. Ackermann, E. Ruschenberg, R. Langheim, F. Engelhardt: Chemie-Ing.-Techn. **23** (1951), 153, 183.
[103] H. Kölbel, F. Engelhardt: Erdöl u. Kohle **2** (1949), 52.
[104] H. Kölbel, R. Langheim: Erdöl u. Kohle **2** (1949), 544.
[105] H. Küster: Brennstoff-Chem. **17** (1936), 221.
[106] G. Le Clerc: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **207** (1938), 1099.
[107] G. Le Clerc, H. Lefebvre: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208** (1939), 1650. — G. Le Clerc, A. Michel: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936), 1583. — A. Michel, R. Bernier, G. Le Clerc: J. Chim. physique **47** (1950), 269.
[108] H. Lefebvre, G. Le Clerc: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936), 1378.
[109] — Congr. Chim. Ind. Nancy **18** (1938), II, 725.
[110] G. R. Levi, C. Padovani, M. Busi: Atti Congr. naz. Chim. pura appl. III Congresso, Firenze e Toscana **1929** (1930), 718.
[111] J. J. McCartney, B. Seligman, W. K. Hall, R. B. Anderson: J. physic. Colloid Chem. **54** (1950), 505.
[112] S. Makino, H. Koide, Y. Murata: J. Soc. chem. Ind. Japan **43** (1940), 435 B.
[113] W. W. Middleton, J. J. Walker: J. Soc. chem. Ind. **55** (1936), 121 T.

[114] Y. MURATA, S. MAKINO: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) 37 (1940), 338.
[115] Y. MURATA, S. MAKINO, S. TSUNEOKA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) 35 (1939), 330.
[116] Y. MURATA, M. MASUDA: J. Soc. chem. Ind. Japan 45 (1942), 675 B.
[117] Y. MURATA, M. NAKAGAWA, E. TASHIRO, T. UMEMURA: J. Soc. chem. Ind. Japan 46 (1943), 52 B.
[118] Y. MURATA, Y. SAWDA, Y. TAKEZAKI: J. Soc. chem. Ind. Japan 45 (1942), 670 B.
[119] Y. MURATA, Y. TATSUKI, H. YAMADA, Y. SAWADA: J. Soc. chem. Ind. Japan 45 (1942), 557 B.
[120] Y. MURATA, S. TSUNEOKA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) 34 (1937), 99.
[121] Y. MURATA, T. YAMADA: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) 38 (1940), 118.
[122] — Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) 38 (1941), 218.
[123] Y. MURATA, R. YASHIRO, E. TASHIRO: J. Soc. chem. Ind. Japan 45 (1942), 1117 B.
[124] Y. MURATA, Y. YOSHIOKA, G. OJI, S. SAITO: J. Soc. chem. Ind. Japan 45 (1942), 1271 B.
[125] A. W. NASH: J. Soc. chem. Ind. 45 (1926), 876.
[126] M. PERRIN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224 (1947), 342.
[127] — J. Chim. physique 47 (1950), 262.
[128] H. PICHLER: Brennstoff-Chem. 19 (1938), 226.
[129] H. PICHLER, H. BUFFLEB: Brennstoff-Chem. 21 (1940), 257, 273, 285.
[130] H. PICHLER, H. MERKEL: Brennstoff-Chem. 31 (1950), 1, 33.
[131] H. PICHLER, K. H. ZIESECKE: Brennstoff-Chem. 30 (1949), 13, 60.
[132] H. PICHLER, K. H. ZIESECKE, E. TITZENTHALER: Brennstoff-Chem. 30 (1949), 333.
[133] H. PICHLER, K. H. ZIESECKE, B. TRAEGER: Brennstoff-Chem. 31 (1950), 361.
[134] I. B. RAPOPORT, A. BLJUDOW, L. SCHEWJAKOWA, J. FRANZUS: Chem. festen Brennstoffe 6 (1935), 35.
[135] I. B. RAPOPORT, E. POLOSHINZEWA: Oil Gas J. URSS 38 (1939), N. 20, 52.
[136] C. H. RIESS, F. LISTER, L. G. SMITH, V. I. KOMAREWSKY: Ind. Engng. Chem. 40 (1948), 718.
[137] O. ROELEN, A. HINTERMAYER: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 9 (1930), 517.
[138] A. M. RUBINSTEIN, N. A. PRIBYTKOWA, B. A. KASANSKY, N. D. ZELINSKY: Bull. Acad. Sci. URSS 1941, 41.
[139] M. D. SCHLESINGER, J. H. CROWELL, M. LEVA, H. H. STORCH: Ind. Engng. Chem. 43 (1951), 1474.
[140] S. SHIRAI, S. KINUMAK, T. OGAWA: J. Soc. chem. Ind. Japan 46 (1943), 329 B.
[141] J. F. SHULTZ, B. SELIGMAN, J. LECKY, R. B. ANDERSON: J. Amer. chem. Soc. 74 (1952), 637.
[142] J. F. SHULTZ, B. SELIGMAN, L. SHAW, R. B. ANDERSON: Ind. Engng. Chem. 44 (1952), 397.
[143] D. F. SMITH, J. D. DAVIS, D. A. REYNOLDS: Ind. Engng. Chem. 20 (1928), 462.
[144] D. F. SMITH, C. O. HAWK, P. L. GOLDEN: J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 3221.
[145] D. F. SMITH, C. O. HAWK, D. A. REYNOLDS: Ind. Engng. Chem. 20 (1928), 1341.
[146] H. H. STORCH: Ind. Engng. Chem. 37 (1945), 340.
[147] — Chem. Engng. Progr. 44 (1948), 469.
[148] S. W. TATARSKI, K. K. PAPOK, E. G. SEMENIDO: Petroleum-Ind. UdSSR 24 (1946), N. 2, 52.
[149] Y. TRAMBOUZE: J. Chim. physique 47 (1950), 258.
[150] — C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230 (1950), 1169.
[151] Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228 (1949), 837.
[152] — C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228 (1949), 1051.
[153] — J. Chim. physique 47 (1950), 474.
[154] S. TSUNEOKA: J. Soc. chem. Ind. Japan 37 (1934), 711 B.
[155] — J. Soc. chem. Ind. Japan 37 (1934), 738 B.
[156] S. TSUNEOKA, R. KURODA: J. Soc. chem. Ind. Japan 40 (1937), 449 B.
[157] S. TSUNEOKA, Y. MURATA: J. Soc. chem. Ind. Japan 38 (1935), 199 B, 206 B, 212 B; 39 (1936), 267 B.
[158] — J. Soc. chem. Ind. Japan 41 (1938) 52 B.
[159] S. TSUNEOKA, Y. MURATA, S. MAKINO: J. Soc. chem. Ind. Japan 42 (1939), 107 B.
[160] S. TSUTSUMI: J. Fuel Soc. Japan 14 (1935), 110.

[161] S. TSUTSUMI: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **35** (1939), 435, 441, 481; **36** (1939), 47, 182, 251, 262, 335, 344.
[162] — U. S. Bur. Mines Inform. Circ. No. 7594 (1951).
[163] S. WATANABE: U. S. Bur. Mines Inform. Circ. No. 7611 (1951).
[164] S. WATANABE, K. MORIKAWA, S. IGAWA: J. Soc. chem. Ind. Japan **37** (1934), 142 B, 385 B.
[165] — J. Soc. chem. Ind. Japan **38** (1935), 70 B, 328 B.
[166] — J. Soc. chem. Ind. Japan **46** (1943), 967.
[167] S. WELLER: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 2432.
[168] S. WELLER, L. J. E. HOFER, R. B. ANDERSON: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948), 799.

c) Oxyd- (oder Säure-) Kontakte auf Kieselgur.

Kieselgur ist nicht nur als Träger für Metallkatalysatoren benutzt worden, sondern auch für oxydische, saure oder auch salzartige Kontakte. Zum Beispiel ist sie technisch viel verwendet worden als Träger für Molybdänoxyd oder -sulfid bei der Benzinhydrierung. Versuche über den Einfluß der Kieselgursorte, des Zusatzverhältnisses usw. sind in Forschungslaboratorien der Industrie ausgeführt worden und größtenteils nicht zugänglich. Alle veröffentlichten Arbeiten über Hydrierungen mit solchen Katalysatoren (und auch sie sind recht zahlreich) sind nun wieder von zu technischer Einstellung und zu wenig wissenschaftlich, wie übrigens auch bei den schon besprochenen trägerfreien Kontakten gleicher Art. Man hat sich mehr mit den erhaltenen Produkten beschäftigt als mit den charakteristischen Eigenschaften des Katalysators.

Besser untersucht ist dagegen der Katalysator aus Vanadin (V)-oxyd auf Kieselgur für die Oleumgewinnung. Die Anwendung von Kieselgur als Träger für Vanadiumoxyd ist zum erstenmal von der Badischen Anilin- und Sodafabrik gleichzeitig mit Kieselgel[1] vorgesehen worden und später dann von vielen anderen Firmen. Die Herstellung des Katalysators geschieht ähnlich wie beim Silikagel, nämlich durch Tränkung. Nach CHARMADARJAN und BRODOWITSCH[2] hängt die Wirksamkeit von der Art des Auftragens des V_2O_5 auf den Träger ab. Geht man z. B. von einer kolloidalen Lösung von V_2O_5 aus, so liefert die Fällung mit Salzsäure einen wirksameren Kontakt als die durch Erwärmen. Macht man aber den Kontakt aus Ammoniumvanadat, so hängt wieder die Wirksamkeit von der Konzentration der angewandten Lösung, d. h. von der Schicht aus V_2O_5 auf dem Träger ab. Aus der Untersuchung verschiedener V_2O_5-Katalysatoren auf Diatomeenerde mit Gehalten von 2 % bis 11 % V_2O_5 schließen MATSUI und KIYOURA[3], daß das Optimum bei 5,02 % liegt. Ferner ist ein durch Anteigen von Diatomeenerde mit V_2O_5 gewonnener Katalysator besser als einer, bei dem man körnige Diatomeenerde mit Vanadiumsalzlösung getränkt und dann erhitzt hat; vielleicht ist das Vanadiumoxyd im Inneren der Körner den Reaktionsgasen weniger zugänglich und übt daher eine kleinere Wirkung aus. Der Einfluß verschiedener zugesetzter Oxyde (K_2O, Na_2O, BaO usw.) auf diesen Kontakttyp ist fast derselbe wie bei den entsprechenden trägerfreien oder Silikagelkontakten.

Wegen seiner adsorbierenden Eigenschaften wird Kieselgur von vielen Autoren (und in vielen Patentschriften) auch als Träger für Phosphorsäure in Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen verwendet. Auch hier jedoch gibt es keine besonderen Untersuchungen über die Eigenschaften des Katalysators,

[1] *Badische Anilin- und Sodafabrik:* D.R.P. 291792 vom 10. Oktober 1913.
[2] M. O. CHARMADARJAN, K. I. BRODOWITSCH: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 725.
[3] M. MATSUI, R. KIYOURA: J. Soc. chem. Ind. Japan **40** (1937), 80 B.

sondern meist nur Angaben über Ausbeute und Zusammensetzung der erhaltenen Polymerisationsprodukte. Ein technisch bewährter Katalysator ist der der *Universal Oil Products* mit 62÷65 % P_2O_5. Außer der Olefinpolymerisation erreicht man mit ihm auch die Benzolalkylierung mit Äthylen[1] und Propylen[2] in der Dampfphase.

4. Kontakte auf Aluminiumoxyd.

Die Verwendung von Aluminiumoxyd als Träger steht in direkter Beziehung zu seiner schon besprochenen Verwendung als Verstärker; da es nämlich, wie wir schon sahen, ein ausgezeichneter Verstärker ist, so besteht der Unterschied zwischen seinen beiden Funktionen nur in dem Verhältnis Katalysator : Al_2O_3 und in der Herstellungsart des Katalysators selbst. Bei großen Werten dieses Verhältnisses oder bei Mitfällungsmethoden oder bei Vermischen oder Zusammenschmelzen der Oxyde handelt es sich eindeutig um verstärkte Kontakte. Wenn aber dieses Verhältnis gering ist und die Herstellung durch Vorgabe von Aluminiumoxyd und Fällung oder Abscheidung des Katalysators auf diesem erfolgt, so handelt es sich um Trägerkontakte.

Die Arbeiten mit Katalysatoren dieser letzten Art sind jedoch nicht sehr zahlreich, obwohl Metallkatalysatoren (hauptsächlich Nickel) auf Aluminiumoxyd oder auf Bauxit anscheinend einige technische Verwendung bei der Reduktion von Schwefeldioxyd zu Schwefel und bei der Konversion von Methan mit Wasserdampf zu Kohlenoxyd und Wasserstoff gefunden haben.

Es scheint auch, wenn auch keine genauen Angaben veröffentlicht worden sind, daß Aluminiumoxyd der Träger für das Platin in dem Katalysator des Platforming-Prozesses ist, der auf dem Erdölgebiet wegen seiner großen Wirksamkeit und spezifischen Wirkung verglichen mit anderen Reforming-Katalysatoren großes Interesse beansprucht[3].

Auch hier ist natürlich die Darstellungsmethode des Katalysators der Faktor von primärer Bedeutung. Im physikalischen Aufbau ist ja natürlicher Bauxit (auch der reinste) von dem aus gefälltem Hydroxyd erhaltenen Aluminiumoxyd verschieden. Auch ist bekannt, daß dieses letztere je nach der Herstellung in ganz verschiedenen Formen auftritt, sowie daß häufig basische Salze gebildet werden (z. B. basisches Aluminiumsulfat, wenn die Fällung aus Aluminiumsulfat erfolgt usw.), die selbstverständlich ihren Einfluß auf Struktur und Trägereigenschaften des Oxyds haben und auch in gewissen Reaktionen selbst eine katalytische Wirkung ausüben können.

Schon Adkins[4] hatte sich damit beschäftigt, Al_2O_3 auf verschiedene Weise herzustellen und hatte dann diese Produkte als Katalysatoren bei der Dehydratisierung von Alkoholen oder Ameisensäure verwendet. Bei der Ameisensäure fand er, daß die Herstellung einen Einfluß auf die Richtung der Reaktion nach der Dehydratation statt der Dehydrierung hin hatte. Wenn er auch seine Produkte nicht auch noch als Träger erprobt hat und es auch keine anderen Versuche darüber gibt, so ist es doch wahrscheinlich, daß ihre Wirkung auch als Träger verschieden ist.

---

[1] W. A. Pardee, B. F. Dodge: Ind. Engng. Chem. **35** (1943), 273. — W. J. Mattox: Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **41** (1945), 463.

[2] S. H. McAllister, J. Andersen, E. F. Bullard: Chem. Engng. Progr. **43** (1947), 189.

[3] Anonym: Petroleum Processing **6** (1951), Nr. 11, 1275.

[4] H. Adkins: J. Amer. chem. Soc. **44** (1922), 2175. — H. Adkins, B. H. Niessen: J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 809; **46** (1924), 130.

Versuche mit verschiedenen Arten von Aluminiumoxyd als Träger sind aber von Nahin und Huffman[1] gemacht worden. Sie haben mit Röntgenstrahlen und mit dem Elektronenmikroskop verschiedene Arten von wasserhaltigem und wasserfreiem Aluminiumoxyd untersucht: Hydratgel, Gibbsit, Böhmit, Bayerit, Diaspor, γ-Al_2O_3, ϑ-Al_2O_3, $\varkappa$-Al_2O_3, und haben dann die Ergebnisse mit der Wirksamkeit von Molybdänoxyd (im Hydroforming) oder von Kobaltoxyd (in der Entschwefelung) auf diesen Trägern verglichen. Wenn auch die Versuche sich auf diese zwei Typen von Katalysatoren beschränken, so können die Ergebnisse vielleicht doch auf andere ausgedehnt werden. Nahin und Huffman geben an, daß die wirksamsten und alterungsfestesten Katalysatoren mit γ-Al_2O_3 erhalten werden. Dies wird von vielen anderen Forschern bestätigt, von denen wir später sprechen, nämlich bei den Reforming-Katalysatoren, für die immer als bester Träger das γ-Al_2O_3 angegeben wird. Ferner haben Nahin und Huffman gefunden, daß wirksame Katalysatoren entstehen, wenn die Mikrokristalle des Trägers höchstens 500 Å groß sind. Bei größeren Abmessungen fällt die Wirksamkeit stark. Das steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit später zu erwähnenden Verhältnissen bei MoO_3-Katalysatoren, nämlich Versuchen von Russel und Stokes[2] über die Bildung von einmolekularen Schichten von Molybdänoxyd auf Aluminiumoxyd.

a) Metalle auf Aluminiumoxyd.

Von den Katalysatoren aus Metallen auf Aluminiumoxyd sei vor allem der von Zelinsky und seinen Mitarbeitern[3] studierte Nickelkatalysator für die Dehydrierung von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen erwähnt. Dieser Katalysator wurde erhalten durch Zusatz einer Nickelnitratlösung zu einer Natriumaluminatlösung und Durchleiten von Kohlendioxyd durch die Masse, um die Fällung des Aluminiumhydroxyds zu erleichtern. Dann wurde der Niederschlag mit weiterer noch nicht entwässerter Tonerde vermischt, bei 120° getrocknet und bei 300÷330° reduziert. Der Nickelgehalt dieses Kontakts betrug 56% (vgl. eine ähnliche Vorschrift bei Pfaff und Brunck[4]).

Zelinsky und Mitarbeiter haben mit diesem Katalysator Cyclohexan bei 300° zu Benzol dehydriert, während andere russische Autoren[5] bei 200÷270° Methylcyclohexan zu Toluol und Dimethylcyclohexan zu Xylol dehydriert haben. Die gemessenen Aktivierungsenergien sind in allen Fällen etwa gleich (13590 cal/Mol).

Diese katalytische Wirkung ist sehr beachtlich, wenn man bedenkt, daß die in den oben genannten Versuchen angewandte Temperatur für diese Dehydrierungsreaktionen verhältnismäßig tief ist. Die gute Wirkung liegt sicherlich an der Wirksamkeit des dargestellten Katalysators und damit an der Darstellungsmethode. Anderen Autoren[4] war es nämlich früher nicht gelungen, so gute Resultate zu erzielen. Bei höheren Temperaturen treten Nebenreaktionen ein, nämlich Zersetzungen unter Kohleabscheidung sowie Bildung von Methyl-

---

[1] P. G. Nahin, H. C. Huffman: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2021.
[2] A. S. Russel, J. J. Stokes: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 520.
[3] N. D. Zelinsky, W. Kommarewsky: Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 667.
[4] J. K. Pfaff, R. Brunck: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2463.
[5] A. A. Balandin, A. M. Rubinstein: Z. physik. Chem., Abt. A **167** (1934), 431. — A. A. Balandin, J. K. Juriew: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **5** (1934), 393. — A. A. Balandin, N. I. Schuikin: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **5** (1934), 707; Wiss. Ber. Moskauer staatl. Univ. **6** (1936), 281.

gruppen, die entweder in den Benzolkern eintreten oder zu Methan werden[1].

Außer bei den reinen Kohlenwasserstoffen haben ZELINSKY und Mitarbeiter Nickel auf Aluminiumoxyd auch in technischen Versuchen der Aromatisierung[2], der Entschwefelung in der Dampfphase[3] und des hydrierenden Abbaus[4] eingesetzt. THORÉN[5] hat ferner den ZELINSKYschen Katalysator auch bei der Hydrierung von Äthylen und Benzol sowie bei der Knallgasreaktion verwendet.

Ein anderer Typ von Metallkatalysatoren auf Tonerde ist der Silberkontakt, den man für die Oxydation von Äthylen mit Luft zu *Äthylenoxyd* benutzt hat. Nach verschiedenen Arbeiten hierüber[6] sollte dieser Katalysator der beste sein. Für seine Herstellung empfehlen McBEE, HASS und WISEMAN den Korund. Dies steht im Widerspruch mit den erwähnten Befunden von NAHIN und HUFFMAN[7] über die Überlegenheit von γ-Al_2O_3 als Träger. Man muß jedoch bedenken, daß die Oxydation von Äthylen eine sehr empfindliche und schwierig zu führende Reaktion ist, und daß wahrscheinlich (ähnlich wie bei anderen Oxydationen, etwa der von Ammoniak zu Stickoxyd oder von Methanol zu Formaldehyd) sich ein nicht zu aktiver Katalysator sowie ein thermisch nicht zu isolierender Träger empfiehlt, um Zersetzung oder weitere Oxydation zu vermeiden. REYERSON und OPPENHEIMER[8] empfehlen für die Herstellung dieses Katalysators Silberoxalat, auf geschmolzener Tonerde niedergeschlagen, thermisch zu zersetzen. Nach CARTMELL und Mitarbeitern[9] soll derselbe Katalysator auch für die Oxydation und gleichzeitige Hydratisierung von Äthylen zu Glykol brauchbar sein.

Einige Autoren meinen nun, daß diese Katalysatoren aus Ag_2O und nicht aus Silber bestehen. Diese Hypothese ist zu verwerfen, da bei der Arbeitstemperatur (260÷290°) Silberoxyd vollständig dissoziiert ist. Man könnte vielmehr von einer Chemisorption des Sauerstoffs sprechen, doch liegen keine eingehenderen Untersuchungen vor.

Manchmal ist auch Cu-Cr_2O_3 auf Tonerde für Dehydrierungen benutzt worden[10].

b) Oxyde auf Aluminiumoxyd.

Die Tonerde wurde als Träger von Oxyden bisher wenig verwendet und ihr Gebrauch beschränkte sich auf Oxydations- und Hydrierungskatalysatoren, die Vanadinpentoxyd, Uranylwolframat oder Molybdänoxyd enthalten[11]. Hingegen

---

[1] N. I. SCHUIKIN: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **7** (1937), 1015. — N. D. ZELINSKY, N. I. SCHUIKIN: C. R. Acad. Sci. URSS **3** (1934), 255.

[2] N. D. ZELINSKY, N. I. SCHUIKIN: Bull. Acad. Sci. URSS **1935**, 229. — N. D. ZELINSKY, JU. K. JURIEW: C. R. Acad. Sci. URSS **1935**, II, 225.

[3] I. N. TITZ, N. I. SCHUIKIN, P. F. EPIFANSKY: Petroleum-Ind. URSS **1935**, Nr. 5, 52.

[4] N. I. SCHUIKIN: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 652. — P. P. BORISSOW, M. W. GAWERDOWSKAJA: Petroleum-Ind. URSS **26** (1936), Nr. 10, 37.

[5] F. THORÉN: Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 367.

[6] L. H. REYERSON, H. OPPENHEIMER: J. physic. Chem. **48** (1944), 290. — E. T. McBEE, H. B. HASS, P. A. WISEMAN: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 432. — R. S. ARIES: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 1892.

[7] P. G. NAHIN, H. C. HUFFMAN: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2021.

[8] L. H. REYERSON, H. OPPENHEIMER: J. physic. Chem. **48** (1944), 290.

[9] R. R. CARTMELL, J. R. GALLOWAY, R. W. OLSER, J. M. SMITH: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 389.

[10] R. E. DUNBAR: J. org. Chemistry **3** (1938), 242.

[11] W. G. PARKS, R. W. YULA: Ind. Engng. Chem. **33** (1941), 891. — G. D. LIUBARSKI, M. J. KAGAN: C. R. Acad. Sci. URSS **29** (N. F. 8), (1940), 575. — W. G. PARKS, J. KATZ: Ind. Engng. Chem. **28** (1936), 319. — K. ASAI, S. ABÉ: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **36** (1939), Nr. 920; Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **18** (1939), 45. — S. ABÉ: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **37** (1940), Nr. 974; **38** (1940), Nr. 984.

hat sie in den letzten Jahren für die Herstellung von Katalysatoren der Dehydrierung, Aromatisierung und des Reforming für die Erdölindustrie hauptsächlich als Träger für Katalysatoren Anwendung gefunden, die Molybdän-, Chrom- oder Vanadiumoxyd enthalten. Nach einigen ersten Arbeiten[1] über diese Katalysatoren gab es eine Reihe sehr gründlicher systematischer Untersuchungen, einige mit dem Ziel, den Katalysator mit verschiedenen Methoden zu untersuchen (Elektronenmikroskop[2], Röntgenstrahlen[3], Adsorptionsmessungen[4], Messung der magnetischen Suszeptibilität[5]), andere mit dem Ziel, die Wirksamkeit dieser Katalysatoren bei *verschiedenen* Reaktionen festzustellen, und zwar der Aromatisierung[6], der Cyclisierung der Paraffine[7], der Aromatisierung der Naphthene[8], der Dehydrierung der Paraffine[9] und insbesondere des Butans und Butylens zu Butadien[10] sowie des Äthylbenzols zu Styrol[11].

Alle diese Versuche haben gezeigt, daß das Oxyd auf dem Träger die Tendenz hat, sich als homogene Schicht auf der ganzen Oberfläche auszubreiten. Das kann damit in Zusammenhang stehen, daß das aufgetragene Oxyd imstande ist, mit Tonerde (im Fall von Cr_2O_3 und V_2O_3) Mischkristalle oder wegen seiner sauren Natur (im Fall des Molybdänoxyde) labile Verbindungen zu bilden.

In manchen Fällen sind auch Vergleichsversuche gemacht worden zwischen Katalysatoren, in denen die Oxyde von Chrom, Vanadium oder Molybdän auf Tonerde niedergeschlagen waren und anderen, durch Mitfällung hergestellten entsprechender Zusammensetzung. Im allgemeinen wurde gefunden, daß die Katalysatoren nach der zweiten Methode besser sind als die nach der ersten[12]. Man vergleiche hierzu auch unsere Ausführungen über feste Lösungen zwischen Oxyden (S. 528 ff.). In der technischen Praxis dagegen wie auch in den meisten veröffentlichten Arbeiten über Katalyseversuche mit diesen Kontakten werden anscheinend die durch Fällung auf Tonerde erhältlichen vorgezogen. Was Chromoxyd-Katalysatoren betrifft, so ist die beste Methode das Tränken von γ-Al_2O_3 mit einer Lösung von CrO_3 oder Chromnitrat und nachfolgendes Erhitzen, während

---

[1] J. TURKEVICH, H. H. YOUNG, JR.: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 519.

[2] P. G. NAHIN, H. C. HUFFMAN: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2021.

[3] P. G. NAHIN, H. C. HUFFMAN: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 2021. — R. P. EISCHENS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 1590, 2698; **70** (1948), 2271.

[4] A. S. RUSSEL, J. J. STOKES: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 1071. — J. R. OVEN: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 2559.

[5] R. P. EISCHENS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 1590, 2698; **70** (1948), 2271.

[6] B. S. GREENSFELDER, R. C. ARCHIBALD, D. L. FULLER: Chem. Engng. Progr. **43** (1947), 561. — A. V. GROSSE, J. C. MORRELL, W. J. MATTOX: Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 528. — B. S. GREENSFELDER, L. D. FULLER: J. Amer. chem. Soc. **67** (1945), 2171. — R. D. OBOLENTSEV, J. N. USOV: J. allg. Chem. URSS **16** (1946), 933.

[7] E. F. HERINGTON, E. K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **184** (1945), 434, 447.

[8] E. F. HERINGTON, E. K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **190** (1947), 289, 309. — A. V. GROSSE, J. M. MAVITY, W. J. MATTOX: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 1041.

[9] T. W. REYNOLDS, E. R. EBERSOLE, J. M. LAMBERTI, N. M. CHAMAN, P. M. ORDIN: Ing. Engng. Chem. **40** (1948), 1751.

[10] A. V. GROSSE, V. N. IPATIEFF: Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 268. — A. V. GROSSE, J. C. MORREL, J. M. MAVITY: Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 309. — R. H. DODD, K. M. WATSON: Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **42** (1946), 263. — G. H. HANSON, H. L. HAYS: Chem. Engng. Progr. **44** (1948), 431.

[11] J. M. MAVITY, E. E. ZATTERHOLM, G. L. HERVERT: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 829; Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **41** (1945), 519.

[12] G. M. WEBB, M. A. SMITH, C. H. EHRHARDT: Petroleum Processing **2** (1947), 836. — R. A. BRIGGS, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2500.

die Fällung von Chromhydroxyd $Cr(OH)_3$ auf Tonerde oder die Tränkung mit Ammoniumchromat oder -bichromat zu Katalysatoren geringerer Wirksamkeit führen soll[1].

In den verschiedenen Vergleichsversuchen mit diesem Katalysator ist das Optimum der Wirksamkeit nicht scharf festgelegt worden. Nach ARCHIBALD und GREENSFELDER[1] soll es um 10,6% Chrom (als Metall berechnet) liegen; nach EISCHENS und SELWOOD[2] beobachtet man bei zunehmender Chromoxydkonzentration zunächst eine sehr starke Abnahme der Wirksamkeit und dann, wenn 8% Cr_2O_3 überschritten sind, eine sehr langsame Abnahme, die asymptotisch der Wirksamkeit reinen Chromoxyds zustrebt. Wie man in Abb. 69 sieht,

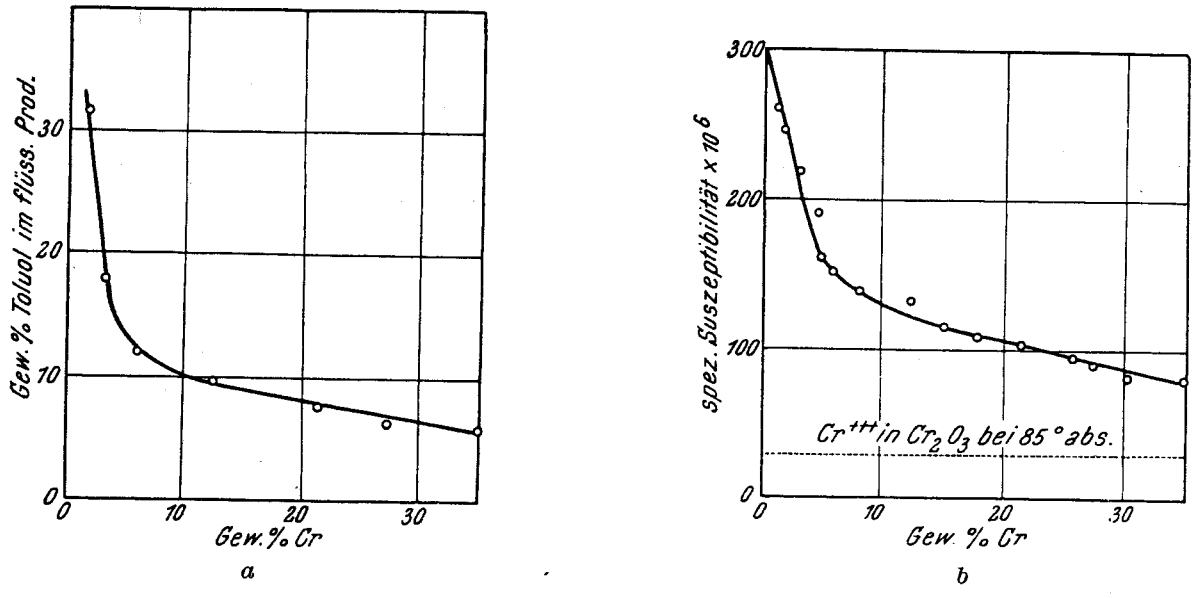


Abb. 69. Katalytische Wirksamkeit für die Überführung von n-Heptan in Toluol sowie magnetische Suszeptibilität von Cr_2O_3-Kontakten. (Nach EISCHENS und SELWOOD.)

ist dieser Gang der Wirksamkeitskurve parallel demjenigen der magnetischen Suszeptibilitätskurve, und dies würde nach den Verfassern bedeuten, daß die katalytische Wirksamkeit mit der feinen Verteilung des Chromoxyds in Zusammenhang steht. An dem Knick, wo eine starke Änderung der Neigung in beiden Kurven auftritt, soll man nach den Verfassern eine dreimolekulare Schicht von Chromoxyd auf der Tonerde haben. Diese Schicht soll jedoch nicht ununterbrochen sein, sondern aus isolierten Kernen von wenigen Molekülen bestehen, so daß von der Gesamtoberfläche der Tonerde nur ein Neuntel bedeckt wäre.

Zu den Versuchen von SELWOOD über die katalytische Wirksamkeit ist zu bemerken, daß er nicht mit Katalysatoren unterhalb 2% Cr_2O_3 gearbeitet hat, und so kann man daraus nicht entnehmen, was aus der Wirksamkeit des Kontakts wird, wenn der Chromgehalt kleiner wird. Außerdem sind die Versuche immer mit derselben Menge Chrom gemacht, indem die chromreicheren Katalysatoren mit Tonerde verdünnt wurden. Wäre der Vergleich mit unverdünnten Katalysatoren und bei gleichem Katalysatorvolumen durchgeführt worden (was den technischen Interessen besser entspricht), so hätte man wahrscheinlich gefunden, daß die Wirksamkeit zu Anfang mit zunehmendem Chromgehalt ansteigt.

Nach ARCHIBALD und GREENSFELDER[1] soll der Katalysator seine Wirksamkeit

[1] R. C. ARCHIBALD, B. S. GREENSFELDER: Ind. Engng. Chem. **37** (1945), 356.
[2] R. P. EISCHENS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 1590, 2698; **70** (1948), 2271.

verbessern, wenn ihm kleine Mengen von Ceroxyd und Kali zugesetzt werden. Der beste Katalysator hat die Zusammensetzung 0,67% Ce, 1,11% K und 10,6% Cr (alle als Metalle berechnet).

Was den Molybdänoxydkontakt auf Tonerde betrifft, so gibt es wenig Angaben über die besten Herstellungsbedingungen. Gewöhnlich bedient man sich der Tränkung mit Ammoniummolybdat, Erhitzung und Reduktion mit Wasserstoff. Ebenso ist auch in den verschiedenen Veröffentlichungen meist nichts darüber gesagt, wo die optimale Zusammensetzung liegt. In dieser Beziehung sind nur die Versuche von RUSSEL und STOKES[1] interessant, weil sie durch das Studium von Katalysatoren mit Tonerden verschiedener spezifischer Oberfläche zu dem Schluß kamen, daß die Wirksamkeit mit zunehmendem Gehalt an Molybdänoxyd anwächst, bis die ganze Tonerdeoberfläche von einer einmolekularen Schicht bedeckt ist, und von da ab konstant bleibt. Auch haben die magnetischen Messungen bei diesem Katalysator keine weiteren Aufschlüsse über die Struktur liefern können[2], wie dies bei den chromhaltigen der Fall war.

Die Versuche von RUSSEL und STOKES[3] haben jedoch weiter gezeigt, daß mit zunehmendem Molybdängehalt die thermische Beständigkeit des Katalysators abnimmt. Dies gilt besonders für solche mit höheren Molybdängehalten, als der einmolekularen Schicht entspricht.

Eine besonders interessante Beobachtung an diesen Katalysatoren haben HERINGTON und RIDEAL[4] gemacht. Nach ihnen sind die beiden reinen Oxyde des Molybdäns und des Aluminiums für die Aromatisierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe nicht wirksam, wohl aber der Katalysator, der durch Niederschlag des einen auf den anderen entsteht. Das hängt sicher mit der feineren Verteilung des Molybdäns in dem Trägerkontakt und vielleicht auch mit einer Art Valenzinduktion zusammen, entsprechend den erwähnten Beobachtungen von SELWOOD an anderen Oxyden (S. 646).

Was endlich die Vanadiumoxyd-Katalysatoren auf Tonerde angeht, so zeigen Versuche von BRIGGS und TAYLOR[5], daß das Optimum bei 15% V_2O_5 liegt. Sie nehmen an, daß bei dieser Zusammensetzung die Tonerde völlig von einer Schicht von Vanadiumoxyd bedeckt ist, und stützen diese Annahme darauf, daß bei derselben Zusammensetzung die krackende Wirkung der Tonerde verschwindet. Was also die Struktur des Kontakts betrifft, so besteht danach Übereinstimmung mit dem Fall des Molybdäns. Es ist jedoch zu beachten, daß zwar der Katalysator durch Fällung von V_2O_5 auf der Tonerde erzeugt wird, daß dieses aber im praktischen Gebrauch, wie wir schon erwähnten (S. 530), ziemlich rasch zu V_2O_3 reduziert wird, was LIUBARSKI und KAGAN[6] auch beobachten konnten.

Man hat auch nicht versäumt, die drei Typen von Katalysatoren untereinander zu vergleichen. Jedoch haben natürlich die Bedingungen der Herstellung und Benutzung Einfluß auf solche Vergleiche. Nach GREENSFELDER, ARCHIBALD und FULLER[7] ist für Reforming der Molybdänkatalysator besser als der Chromkatalysator. Das gleiche hatten früher schon TURKEVICH und YOUNG[8]

---

[1] A. S. RUSSEL, J. J. STOKES: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 1071.
[2] R. P. EISCHENS, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 2698.
[3] A. S. RUSSEL, J. J. STOKES: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 520.
[4] E. F. HERINGTON, E. K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **184** (1945), 434.
[5] R. A. BRIGGS, H. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2500.
[6] G. D. LIUBARSKI, M. Y. KAGAN: C. R. Acad. Sci. URSS **29** (1940), 575.
[7] B. S. GREENSFELDER, R. C. ARCHIBALD, D. L. FULLER: Chem. Engng. Progr. **43** (1947), 561.
[8] J. TURKEVICH, H. H. YOUNG, JR.: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 519.

mit reinen Kohlenwasserstoffen gefunden. GROSSE, MORRELL und MATTOX[1] haben auch Mischkatalysatoren V-Cr, Cr-Mo und Mo-V auf Tonerde bei der Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe erprobt und gefunden, daß der erste davon weniger wirkt als ein einfacher Cr_2O_3-Tonerdekontakt, während die anderen zwei besser sind. Noch besser ist der dreifache Mischkatalysator Cr-Mo-V auf Tonerde. Allerdings hat, wie schon betont, auch auf dieses Resultat die Herstellungsmethode großen Einfluß.

5. Kontakte auf Silikaten.

Wie wir schon an anderer Stelle zu bemerken Gelegenheit hatten, sind nach der zeitlichen Reihenfolge Silikate die ersten Träger, die benutzt wurden (Platin auf Kaolin durch DÖBEREINER im Jahre 1823). In der Folge wurden sie aber immer weniger benutzt und durch die anderen vorstehend besprochenen Träger ersetzt. Der ursprüngliche Gebrauch der Silikatträger kam hauptsächlich daher, daß sie von den meisten chemischen Reagenzien nicht angegriffen werden, und daß sie häufig eine großporige Struktur aufweisen, so daß man Katalysatoren leicht auf ihnen aufbringen kann, um Oberfläche und Volumen der Kontakte zu vergrößern. Andererseits erlaubt bei den meisten Silikaten das Fehlen eines so starken Adsorptionsvermögens, wie es Silikagel, Kieselgur oder Aktivkohle besitzen, nicht, daß sich an den entsprechenden Katalysatoren die physikalisch-chemischen Erscheinungen in großem Maße ausbilden, die wir in der Einleitung des Kapitels „Träger" (S. 642 ff.) hervorgehoben haben und die zweifelsohne für das Funktionieren der Trägerkontakte von Bedeutung sind.

In dieser Beziehung bilden die Bleicherden (Floridaerde, saure Japanerde usw.) und in untergeordnetem Maße Kaolin und Bentonit eine Ausnahme, da sie ausgeprägtes Adsorptionsvermögen besitzen. Sie verändern aber ihre Adsorptionseigenschaften, wenn sie auf hohe Temperaturen gebracht werden, wie das bei vielen katalytischen Reaktionen der Fall ist, und überdies können sie als viele Beimengungen enthaltende Stoffe zuweilen den Verlauf einer Katalyse dadurch beeinflussen, daß sie selbst Katalysatoren sind, wie wir das ja in dem Kapitel „Chemische Verbindungen" (S. 538) schon bemerkt haben.

Jedenfalls sind die Kontakte auf Silikaten mehrfach rationell untersucht worden und die erhaltenen Ergebnisse sind oft von Interesse. Überdies haben einige von ihnen auch technische Bedeutung. Man denke z. B. an den Platinasbest, der als erster Katalysator für die Synthese der Kontaktschwefelsäure verwandt wurde, oder an das Kaolin, das heute noch oft für Krack- und Dehydratationskatalysatoren für hohe Arbeitstemperaturen benutzt wird. Wir werden die Eigenschaften der verschiedenen Kontakte der Reihe nach je nach dem als Träger benutzten Silikat besprechen.

a) Bleicherde als Träger.

Schon in dem Abschnitt „Chemische Verbindungen" haben wir die Zusammensetzung der verschiedenen Bleicherden erwähnt sowie auch die Tatsache, daß sie bemerkenswerte katalytische Eigenschaften hauptsächlich für Polymerisation und Isomerisation besitzen. Ihr Einsatz als Träger ist analog dem der Kieselgur, aber als Katalysatorträger sind sie der Kieselgur nicht gleichwertig. Wenn es auch keine ausführlichen Untersuchungen über diesen Punkt gibt, so gehen hierin doch verschiedene Autoren konform[2]. Hauptsächlich werden die Bleich-

[1] A. V. GROSSE, J. C. MORRELL, W. J. MATTOX: Ind. Engng. Chem. **32** (1940), 528.
[2] K. KRCZIL: Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse. Leipzig, 1938.

erden als Träger für Nickel benutzt (eventuell mit Kupfer oder anderen Verstärkern), um billige Hydrierkatalysatoren zu gewinnen[1].

Kelber[2] hatte reines Nickel und Nickel auf Floridaerde bei der Hydrierung von zimtsaurem Natrium verglichen; beide wurden durch Reduktion des basischen Carbonats bei verschiedenen Temperaturen gewonnen (Abb. 2, S. 426). Aus seinen Ergebnissen geht hervor, daß das Trägernickel eine höhere Reduktionstemperatur braucht, damit es hydrierende Eigenschaften zeigt, daß es aber dann auch viel bessere Ergebnisse liefert. Die Erklärung dieser Tatsache wurde schon in dem Kapitel „Katalysatoren auf Kieselgur" (S. 671) gegeben. Die Nickelmenge im Trägerkontakt und im trägerfreien Katalysator war stets die gleiche, ebenso auch die Reduktionsdauer. Der Nickelgehalt des Trägerkontakts betrug etwa 10%.

Es sind auch einige Fälle bekannt, wo Bleicherde als Träger für Salze verwendet wurde, vor allem von Japanern, die häufig ihre japanische Bleicherde verwenden. Kuwata und Kato[3] haben es z. B. als Träger für Quecksilbersulfat bei der Synthese von Vinylacetat benutzt und Kosaka und Mitarbeiter[4] als Träger für Ammoniummolybdat und Fe_2O_3 bei der Hydrierung von Schieferölen. Es handelt sich aber immer um vereinzelte Versuche, die wenig über die Vorteile der Anwendung solcher Erden als Träger im Vergleich mit anderen aussagen.

b) Ton, Kaolin und Bentonit als Träger.

Ton, Kaolin und Bentonit, in der Konstitution den natürlichen Bleicherden ähnlich, unterscheiden sich von ihnen durch die plastischen Eigenschaften der ersten zwei und die reversible Gelbildung des dritten Materials. Außerdem unterscheiden sie sich durch die gemeinsame Eigenschaft, diese Fähigkeiten bei hoher Temperatur zu verlieren und eine beachtliche mechanische Festigkeit anzunehmen.

Während des Brennens bildet sich durch den Verlust gebundenen Wassers eine gewisse Porosität aus, die die Verteilung und das Auftragen von Katalysatorsubstanzen begünstigt. Um diese Porosität noch zu steigern, ist auch vorgeschlagen worden, Kaolin mit Kohle zu mischen und dann im Luftstrom zu brennen[5].

Es wurde schon erwähnt, daß Ton der allererste Träger war, den Döbereiner[6] für Platin benutzte, um Wasser aus den Elementen zu synthetisieren. Noch früher, nämlich 1795, wurde Ton allein von Deimann und seinen Mitarbeitern[7] für die katalytische Dehydratisierung von Alkohol verwandt.

Der Hauptgrund, warum man diese Träger, vor allem Kaolin, heute noch verwendet, ist die Feuerfestigkeit, die die Benutzung der Katalysatoren noch bei Temperaturen um 1000° erlaubt, und die Möglichkeit, geformte Körper

---

[1] W. Normann: Fette u. Seifen **43** (1936), 133. — Y. Tanaka, R. Kobayashi: J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (1932), 29 B. — Y. Tanaka, R. Kobayashi, I. Eude, T. Fujita: J. Soc. chem. Ind. Japan **37** (1934), 538 B.

[2] C. Kelber: Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 136.

[3] T. Kuwata, O. Kato: J. Soc. chem. Ind. Japan **39** (1936), 127 B.

[4] Y. Kosaka, K. Tanaka: J. Soc. chem. Ind. Japan **39** (1936), 475 B. — Y. Kosaka, A. Yamanouchi, K. Tanaka: J. Soc. chem. Ind. Japan **40** (1937), 3 B.

[5] E. W. Alexejewski: J. Chim. appl. URSS **2** (1929), 779.

[6] J. W. Döbereiner: Jber. Fortschr. Chem. **4** (1823), 63.

[7] J. R. Deimann, van Troostwyk, Bondt, Louwrenbourgh: Crell's Chem. Ann. (2) **312** (1795), 438.

(Ringe und dergleichen) zu bilden, die den Katalysenraum gut ausfüllen, ohne allzu große Strömungswiderstände zu bilden[1].

Der auf diesen Trägern am häufigsten untersuchte Katalysator ist Nickel. Man benutzt es zur Umwandlung von Kohlenoxyd in Methan bei 500°[2] und vor allem für die Konversion von Methan mit Wasserdampf in Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 800÷1000°[3]. Wenn auch bei dieser letzten Reaktion Nickel auf gebranntem Magnesit wirksamer ist, so hat doch Ni auf Kaolin eine bessere Hitzebeständigkeit[4], abgesehen von seiner besseren Formbarkeit. Dieser Katalysator läßt sich noch verbessern, indem das Nickel durch andere Oxyde, wie Cr_2O_3, Al_2O_3, CuO[5], MgO und ThO_2[6], verstärkt wird. Nach KARSHAWIN und LEIBUSCH[7] hatte sich die Wirksamkeit eines solchen Katalysators nach 700stündiger Arbeit bei 1000÷1100° mit einer Raumbelastung von 600 praktisch nicht vermindert. Es ist allerdings zu beachten, daß für derartige Reaktionen diese Belastung noch recht klein ist.

Der Nickelgehalt schwankt bei den verschiedenen Autoren von 2÷15 %; eine Veränderung von 2,7 auf 6,4 % scheint ohne Einfluß auf die praktische Ausbeute der katalysierten Reaktion zu sein. Dies ist auch wegen der hohen Temperatur plausibel, bei der man aus Gleichgewichtsgründen die Katalyse ablaufen läßt, da bei ihr schon die homogene unkatalysierte Reaktion eine ziemlich hohe Geschwindigkeit besitzt. In Übereinstimmung damit verwendet die Mehrzahl der Autoren geringe Gehalte (2÷5 %). Betreffs der technischen Verwendung dieses Katalysators für die Methankonversion sei schließlich noch angeführt, daß die *I. G. Farben-Industrie*, um den Verlust an Wirksamkeit mit der Zeit zu kompensieren, vor der Reaktionszone kleine Mengen von Nickelsalzen im Gas zerstäubte.

Nickel auf Kaolin ist auch für Hydrierungen in der Dampfphase benutzt worden[8], besonders in der Schweiz und in Deutschland für die technische Hydrierung von Acetaldehyd zu Äthanol, vor allem in Kriegszeiten, wenn die Erzeugung von Gärungsalkohol ungenügend war[9].

Was die Herstellung betrifft, so beschränkt man sich meistens darauf, den schon gebrannten Kaolin mit Nickelnitrat zu tränken und dieses durch Verglühen und Reduzieren in metallisches Nickel zu überführen. Diese Methode, die wir in anderen Fällen (Silikagel und Kieselgur) nicht als die beste erkannt haben, scheint hier wegen der Verwendung des Kontakts bei hohen Temperaturen einfacher zu sein als die Methode der Mitfällung mit Alkalicarbonat und ist daher wohl vorzuziehen.

---

[1] E. W. ALEXEJEWSKI: J. Chim. appl. URSS **2** (1929), 727, 779. — W. GLUUD, K. KELLER, W. KEMPT, R. BESTEHORN, F. BRODKORB, J. SCHRÖTER, E. CURLAND: Ber. Ges. Kohlentechn. **3** (1930), 211.

[2] B. NEUMANN, K. JAKOS: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30** (1924), 557. — W. RIESE, W. KEMPT: Ber. Ges. Kohlentechn. **2** (1927), 250.

[3] C. O. HAWK, D. L. GOLDEN, H. H. STORCH, A. C. FIELDNER: Ind. Engng. Chem. **24** (1932), 23.

[4] W. A. KARSHAWIN, I. M. BOGUSLAWSKI, S. M. SMIRNOWA: J. chem. Ind. URSS **10** (1933), Nr. 8, 31.

[5] W. S. FINKELSTEIN, T. W. SABOLOTSKI: Ukrain. chem. J. **9** (1934), 263.

[6] W. A. KARSHAWIN, A. G. LEIBUSCH, B. N. OWTSCHINNIKOW, G. A. MARGUBIN: J. chem. Ind. URSS **10** (1933), Nr. 5, 45. — W. A. KARSHAWIN, I. M. BOGUSLAWSKI, S. M. SMIRNOWA: J. chem. Ind. URSS **10** (1933), Nr. 8, 31.

[7] W. A. KARSHAWIN, A. G. LEIBUSCH: J. chem. Ind. URSS **11** (1934), Nr. 1, 34.

[8] M. I. BELOZERKOWSKI: Plast. Massen URSS **1935**, Nr. 3, 12.

[9] J. SULSER: Chemiker-Ztg. **79** (1936), 801.

Eine besondere Herstellungsmethode ist die von CONSTABLE[1] der elektrolytischen Abscheidung auf vorher graphitierten Porzellanstäben. Aber natürlich ist sie offenbar nur für wissenschaftliche Versuche zu gebrauchen.

Außer für Nickel ist Kaolin auch als Träger benutzt worden für kupferaktiviertes Kobalt (WALKER und CHRISTENSEN[2]) und vor allem für Edelmetalle, wie Platin und Palladium, bei Hydrierungen[3], hauptsächlich zu analytischen Zwecken, um geeignete Katalysatoren für die selektive Verbrennung von Wasserstoff neben Kohlenoxyd, Methan und eventuell anderen Kohlenwasserstoffen bei der Gasanalyse zu schaffen[4]. Jedoch fehlen auch auf diesem Arbeitsgebiet genügend systematische Arbeiten und Vergleichsdaten mit anderen Trägern.

Endlich wurde Kaolin auch als Träger für Zinkchlorid und für Phosphorsäure bei der Druckpolymerisierung von Olefinen[5] verwendet sowie für Vanadiumoxyd bei der Schwefelsäuresynthese[6] und für andere Oxyde (NiO, Fe_2O_3, Al_2O_3, CeO_2, ThO_2) für die Knallgasverbrennung[7] und endlich von verschiedenen Autoren für Molybdänsulfid in der Brennstoffhydrierung[8].

c) Bimsstein als Träger.

Zum Unterschied von den bisherigen Trägern, die manchmal noch besondere und spezifische katalytische Wirkungen und ein erhöhtes Adsorptionsvermögen besitzen, hat Bimsstein praktisch keine solchen Eigenschaften, sondern lediglich eine grobe Porosität. Er ist im wesentlichen ein Schaum aus einem erstarrten Glas, dessen innerer Porenraum mit dem Außenraum nicht kommuniziert. Obgleich Bimsstein auf Wasser schwimmt, so ist sein wahres spezifisches Gewicht merklich größer als 1. Jedoch ist die Oberfläche der Körner, die man beim Zerbrechen der Bimssteinkörner erhält, reich an Vakuolen und daher geeignet, verschiedene Arten von festen und sogar flüssigen Katalysatoren zu tragen.

Diese Katalysatoren bleiben jedoch wegen der beschriebenen Struktur nur an der Oberfläche statt im Inneren der Körner, weshalb bei gleichem Kontaktvolumen die Bimssteinkontakte oft weniger aktiv sind, bei gleichem Katalysatorgewicht dagegen aktiver als andere auf verschiedenen Trägern, bei denen sich ein Teil des Katalysators auch im Korninneren niederschlägt, wo er an der Katalyse nur unvollständig teilnehmen kann.

Bimsstein hat keine scharf definierte chemische Zusammensetzung; er ist eine vulkanische Lava, bestehend aus amorphen Silikaten von Alkalien, Aluminium und Eisen. Der größte Teil der Bimssteinarten gehört zur Gruppe der sauren Trachyte (Quarztrachyt), es gibt jedoch auch basische Bimssteine mit Alkaliüberschuß. Er wird von Säuren nicht angegriffen und ist gegen hohe Temperaturen ziemlich beständig. Er enthält jedoch Beimengungen und Verunreinigungen, häufig in Form von niedergeschlagenem Staub in den Vakuolen.

---

[1] F. H. CONSTABLE: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **119** (1928), 202.

[2] I. W. WALKER, B. E. CHRISTENSEN: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **7** (1935), 9.

[3] E. W. ALEXEJEWSKI: J. Chim. appl. URSS **2** (1929), 779. — E. W. ALEXEJEWSKI, J. D. MAKAROW: J. Chim. appl. URSS **3** (1930), 857.

[4] M. S. PLATONOW, O. W. NEKRASSOWA: Z. analyt. Chem. **106** (1936), 416.

[5] D. M. RUDKOWSKI, G. SCHEWZOWA, G. PEMELLER: Ind. org. Chem. URSS **3** (1937), 332.

[6] I. J. ADADUROW, G. K. BORESSKOW: J. Soc. chem. Ind. URSS **6** (1929), 208, 732, 805, 1365.

[7] M. B. RAVICH, B. A. ZAKHAROW: C. R. Acad. Sci. URSS **26** (1940), 65; **27** (1940), 473.

[8] B. L. MOLDAWSKI, S. T. KUMARI: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **4** (1934), 307. — B. L. MOLDAWSKI, S. JE. LIROSCHITZ: Chem. festen Brennstoffe **5** (1934), 91 und andere.

Deshalb wird er gewöhnlich vor Gebrauch gründlich mit warmer Salzsäure gewaschen. Einige Autoren setzen diese Waschung bis zum Verschwinden der Eisenreaktionen fort und begründen das damit, daß dieses Element abwesend sein muß, weil es bei gewissen Reaktionen schädliche katalytische Eigenschaften haben kann.

Es ist interessant, daß Bimsstein, im Gegensatz zu den bisherigen Trägern, hauptsächlich für Oxyde, Salze und Säuren als Träger verwandt wird und nicht für Metalle, und zwar offenbar wegen der physikalischen und chemischen Eigenschaften, die wir oben besprochen haben.

Unter den Metallen sind die einzigen, die in Versuchen von einigem Interesse auf Bimsstein zur Anwendung kamen, das Kupfer, das Silber und das Rhenium. Dieses letztere dient zur Ammoniaksynthese[1], während die vorgenannten, auch verstärkt durch Oxyde, wie BaO, Cr_2O_3, Sm_2O_3[2], Alkohole mit Luft zu Aldehyden oder Ketonen oxydieren. Diese Anwendung kann bemerkenswert sein, da bekannt ist, daß die katalytische Oxydation eines Alkohols zum Aldehyd auf einer großen Oberfläche und mit kürzesten Kontaktzeiten durchgeführt werden muß, um zersetzende Folgereaktionen zu vermeiden. Die Anwendung von Bimsstein kann diese Bedingungen in gewissem Sinne begünstigen. Allerdings scheinen aber die Ausbeuten der zitierten Autoren nicht bedeutend hoch zu sein.

Auch als Träger für Nickel bei der Hydrierung[3] ist Bimsstein verwandt worden.

Unter den Oxyden auf Bimsstein sind hauptsächlich diejenigen hochwertiger Elemente (V_2O_5, MoO_3 usw.) angewandt worden, um verschiedene Reaktionen der Oxydation hauptsächlich von Kohlenwasserstoffen cyclischer Struktur[4] oder von Methanol[5] zu katalysieren. Ebenso auch Aluminiumoxyd für die Dehydratisierung von Alkoholen und für den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Aminogruppen[6].

Die letztere Reaktion ist besonders bemerkenswert, weil sie einer der wenigen Fälle ist, wo Tonerde auf einem Träger zur Anwendung kommt. Es scheint allerdings nicht, daß die aufgetragene Tonerde, wenigstens bei der Dehydratisierung von Alkoholen, bessere Ergebnisse liefert als die ebenso hergestellte reine Tonerde[7].

Im wesentlichen jedoch dient Bimsstein als Träger für Salze und Säuren, und zwar deshalb, weil er als einer der besten Träger für die feine Verteilung

---

[1] C. Zenghelis, E. Stathis: Österr. Chemiker-Ztg. **40** (1937), 80.

[2] F. R. Lowdermilk, A. R. Day: J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 3535. — A. R. Day: J. physic. Chem. **35** (1931), 2372. — A. R. Day, A. Eisner: J. physic. Chem. **36** (1932), 1912. — R. E. Dunbar, D. Cooper, R. Cooper: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 1053. — S. Ya. Pshezhetskii, S. A. Kamentskaya: J. physic. Chem. URSS **23** (1949), 136.

[3] A. Jaeger, H. Winkelmann: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **7** (1925), 55. — V. Grignard, G. Mingasson: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **185** (1927), 1552. — H. Adkins, W. A. Lazier: J. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 2291. — H. S. Taylor, W. W. Russel: J. physic. Chem. **29** (1925), 1325.

[4] J. S. Salkind, W. W. Kessarew: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 99; Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **7** (1937), 879. — J. S. Salkind, S. Solatarew: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **6** (1933), 681. — S. J. Green: J. Soc. chem. Ind. **51** (1932), 147 T, 159 T. — N. A. Milas, W. L. Walsh: J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 633. — P. Schorigin, J. Kisber, E. Smoljanowa: J. Chim. appl. URSS **2** (1929), 149.

[5] G. Canneri, D. Cozzi: Chim. e Ind. **21** (1939), 653.

[6] Ch. Prevost: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182** (1926), 583. — A. Lowy: Ind. Engng. Chem. **15** (1925), 397. — H. Adkins, B. H. Niessen: J. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 130. — J. E. Goris: Chim. et Ind. **11** (1924), 449. — W. D. Bancroft, A. B. George: J. physic. Chem. **35** (1931), 2943.

[7] H. Adkins, B. H. Niessen: J. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 130.

dieser Katalysatortypen gilt. Die Arbeiten hierüber sind sehr zahlreich, aber ohne besonderes Interesse im Hinblick auf die besondere Wirkung des Trägers.

Unter den aufgetragenen Salzen wurden verwendet: Zinkchlorid für thermische Spaltungen und Polymerisationen[1], verschiedene Phosphate für die Hydrolyse von Alkylchloriden oder für Oxydationen[2], Sulfate zwei- und dreiwertiger Metalle für die Umwandlung von Aceton in Keten[3], Kupferchlorid und Cerchlorid für organische Chlorierungen[4], Wismutchlorid für die Addition von HCl an Doppelbindungen[5] und endlich eine äquimolekulare Mischung von $AlCl_3$ und NaCl für die Alkylierung von Benzol mit Äthylen[6].

Unter den verwandten Säuren sind Phosphorsäure und Schwefelsäure für die Dehydratisierung von Alkoholen[7], für die Polymerisierung[8] und Hydratisierung von Olefinen[9] zu nennen. Nach PAIK[9] jedoch soll Phosphorsäure auf Tonerde oder Kieselgel unwirksam sein, während Schwefelsäure und Ag_2SO_4 auf Bimsstein ausgezeichnete Resultate gibt.

Wahrscheinlich ist in manchen Fällen diese günstige Wirkung des Bimssteins der geringen Aktivität seiner Oberfläche zuzuschreiben, wenn man ihn mit anderen Trägern von aktiverer Oberfläche vergleicht, die eine eigene schädliche katalytische Wirkung auf die reagierenden Stoffe ausüben (z. B. Bildung von Verkohlungs- oder Polykondensationsprodukten) oder sich mit dem Katalysator zu weniger wirksamen Stoffen vereinigen können.

d) Asbest als Träger.

Die Verwendung von Asbest als Träger ist weit bekannt. In seinen Eigenschaften nähert er sich dem Bimsstein. Er hat eine geringe Oberflächenaktivität, aber wegen seiner Faserstruktur die Möglichkeit, erhebliche Mengen anderer Stoffe in feiner Verteilung zu halten und sie so über eine große Oberfläche und ein großes Volumen zu verteilen.

Vom chemischen Standpunkt aus kennt man verschiedene Sorten von Asbest, die zur Gruppe der Serpentine (Magnesiumsilikate) oder zu der der Amphibole (Metasilikate) gehören. Unter den ersten ist der mineralogische Haupttyp der Chrysotil, $3\,MgO \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$. Unter den zweiten haben wir Anthophyllit $(Mg,Fe)SiO_3$, Tremolit $CaMg_3(SiO_3)_4$, Aktinolith $Ca(Mg,Fe)_3(SiO_3)_4$ und Crocidolith $NaFe(SiO_3)_2 \cdot FeSiO_3$.

Der größte Teil der praktisch verwendeten Asbestsorten besteht jedoch hauptsächlich aus Chrysotil, Anthophyllit und Crocidolith.

Interessant ist, daß im Gegensatz zum Bimsstein der Asbest vorwiegend als Träger für Metalle und nur in untergeordnetem Maße für Oxyde dient. Das liegt hauptsächlich daran, daß der Bimsstein mit seinen groben Poren auch Stoffe mit grober Kornstruktur wie Salze und gewisse Oxydmischungen tragen kann,

---

[1] K. MUSSATON: Petroleum-Ind. URSS **26** (1934), Nr. 2, 55. — O. L. BRANDS, W. A. GRUSE, A. LOWY: Ind. Engng. Chem. **28** (1936), 554.

[2] A. ABKIN, S. MEDWEDEW: J. chem. Ind. URSS **11** (1934), Nr. 1, 30. — S. MEDWEDEW, A. ABKIN: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **4** (1933), 731. — P. P. KORSHEW: Chem. J. Ser. G, Fortschr. Chem. **1** (1932), 319.

[3] E. BERL, A. KULLMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932), 1114.

[4] M. GIORDANI: Ann. Chim. appl. **25** (1935), 163.

[5] A. F. DOBRJANSKI, M. NEMZOW: Petroleum-Ind. URSS **15** (1928), 472.

[6] W. A. PARDEE, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. **35** (1943), 273.

[7] J. B. SANDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **192** (1931), 1335.

[8] E. DESPARMENT: Bull. Soc. chim. France (5) **3** (1936), 2047. — H. ORSUKA: J. Soc. chem. Ind. Japan **40** (1937), 21 B.

[9] A. J. PAIK, S. SWANN, D. B. KEYES: Ind. Engng. Chem. **30** (1938), 173. — L. F. MAREK, R. K. FLEGE: Ind. Engng. Chem. **24** (1932), 1428.

die auf Asbest nicht leicht haften. Dieser ist aber für feinteilige Stoffe (Metalle und eventuell Oxyde) geeigneter.

Nach Literaturangaben über den Vergleich von Asbest und Bimsstein scheint es, daß der Asbest hinsichtlich der Wirksamkeit eines Katalysators überlegen sei[1] und manchmal auch größere Mengen des Katalysators tragen kann[2]. Das ist in vielen Fällen wichtig, wie z. B. IPATIEFF[1] bei der Methanolzersetzung an mit Cr_2O_3 und anderen Oxyden verstärktem und auf Asbest aufgetragenem Zinkoxyd beobachtet hat, wo die Spaltung der Konzentration des Zinkoxyds auf dem Träger proportional ist.

Andererseits haben nicht alle Asbestsorten den gleichen Effekt hinsichtlich der katalytischen Wirksamkeit. So haben ALEXEJEWSKI, MUSSAKIN und MAKAROW[3] beobachtet, daß bei gleichem Katalysatorgehalt (Palladium für die Wasserstoffverbrennung) ein lockerer Asbest bessere Ergebnisse gibt.

Weil, wie gesagt, der Asbest selbst kaum Oberflächenwirkungen ausübt, hängen die besseren Wirkungen bei lockerem Asbest offenbar von rein mechanischen Fragen ab: von der feineren Verteilung des Katalysators und der besseren Berührung des Gases mit der ganzen katalytischen Oberfläche.

In neuerer Zeit konnten BALANDIN und VASIUNINA[4] bei der Dehydrierung von Cyclohexan mit Platinasbest (8 % Pt) feststellen, daß ein Katalysator mit einem fasrigen Asbest vom Chrysotiltyp etwa zweimal wirksamer war und eine kleinere Aktivierungsenergie (13600 kal) hatte als einer mit einem Asbest aus starren Fasern vom Amphiboltyp (14300 kal). Es könnte sein, daß dieser Unterschied, wie BALANDIN annimmt, an einer verschiedenen Adsorption der Platinchlorwasserstoffsäure am Träger vor der Reduktion beruht oder auch an einer Umwandlung des Trägers und damit des Katalysators beim Erhitzen. Die elektronenmikroskopische Untersuchung durch SCHECHTER, ROGINSKI und ISAEV[5] hat nämlich gezeigt, daß die Chrysotilfasern von $10 \div 100$ Å Stärke beim Erwärmen auf 500° zu zerfallen beginnen und bei 1250° völlig zerfallen sind, während die Fasern eines Anthophyllitasbestes erst bei dieser Temperatur zu zerfallen beginnen.

Abb. 70. Platin auf Asbest im Elektronenmikroskop (50 000:1). (Nach M. v. ARDENNE und BEISCHER.)

Schon früher hatten ARDENNE und BEISCHER[6] mit dem Elektronenmikroskop den Palladium- und Platinasbest untersucht und beobachtet, daß die Trägerfasern, die vor der Katalyse glatt waren, nach dem Gebrauch durch thermischen Wasserverlust rauh wurden.

Nach diesen elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abb. 70) der Katalysatoren, die auch von anderen Autoren durchgeführt wurden, erhellt die feine Verteilung der Metallkristalle, die in die Fasern des Trägers eingewickelt und oft, wie TURKEVICH[7] beobachtet hat, nur mit einer Kante daran angeheftet sind.

[1] V. N. IPATIEFF, B. N. DOLGOW: J. chem. Ind. URSS 8 (1931), 825.
[2] R. J. HARTMANN, O. W. BROWN: J. physic. Chem. **34** (1930), 2651.
[3] E. W. ALEXEJEWSKI, A. P. MUSSAKIN, J. D. MAKAROW: J. Chim. appl. URSS **3** (1930), 863.
[4] A. A. BALANDIN, N. A. VASIUNINA: C. R. Acad. Sci. URSS **52** (1946), 139.
[5] A. SCHECHTER, S. ROGINSKI, B. ISAEV: Acta physicochim. URSS **20** (1945), 217.
[6] M. v. ARDENNE, D. BEISCHER: Angew. Chem. **53** (1940), 103.
[7] J. TURKEVICH: J. chem. Physics **13** (1945), 235.

Unter allen Katalysatoren auf Asbest ist der bekannteste und gebräuchlichste sicherlich das Platin. Es wird in großem Umfang für die Synthese von SO_3 aus SO_2 und Sauerstoff verwendet, wenigstens bis 1898 (das erste Patent ist von Jullian[1] aus dem Jahre 1846), und erst später wurde es durch andere Träger aus Kieselgel oder Sulfaten verdrängt. Es gab Ausbeuten von $96 \div 97\,\%$ bei einem Aufwand von 1 g Platin pro Tageskilo Schwefelsäure[2]. In Abb. 66 auf S. 662 sieht man, wie bei diesem Katalysator die Ausbeute vom Platingehalt abhängt. Er ist übrigens übertroffen worden durch andere Träger, die bei gleicher Ausbeute weniger Platin erfordern, und durch die modernen Vanadiumpentoxydkontakte.

Platinasbest wird in den chemischen Laboratorien als hydrierender oder oxydierender Gaskatalysator noch angewandt, obwohl man manchmal Palladium vorzieht. Die Arbeiten, vor allem aus der organischen Chemie, über diesen Katalysator sind sehr zahlreich und es lohnt sich nicht, sie hier zu zitieren, weil sie meistens keine besonders wichtigen Daten über die Eigenschaften der Katalysatoren bringen, sondern nur über die erzielten rein chemischen Erfolge.

Dem Platin und dem Palladium haben sich noch Osmium und Iridium auf Asbest zugesellt, die ebenfalls gute Hydrierwirkung zu haben scheinen[3].

Die *Herstellung* dieser Kontakte geschieht gewöhnlich auf nassem Wege, indem man die Metalle auf dem Asbest mit Reduktionsmitteln (Formaldehyd usw.) niederschlägt. Manchmal arbeitet man auch auf trockenem Wege, indem man den Asbest mit Metallsalz tränkt und dann im Wasserstoffstrom, eventuell mit Formaldehyd beladen, reduziert.

Außer diesen Metallen sind auch noch andere auf Asbest benutzt worden. Schon Sabatier[4] wußte, daß Kupfer aus dem Oxyd auf Asbest wirksamer ist als reines Kupfer. Von anderen Metallen sind zu nennen: Silber[5] für Oxydationen von Alkoholen zu Aldehyden mit CO_2 oder H_2O oder O_2; Nickel für die Synthese von Methan[7]; Nickel und Kupfer für die Hydrierung von Furfurol in der Dampfphase[6]; Cadmium[8] und Thallium[9] für die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin. Der letzte Fall ist besonders interessant, weil Cadmium und Thallium selten als Katalysatoren benutzt werden, und vor allem deshalb, weil die Autoren beobachtet haben, daß diese Metalle auch noch oberhalb des Schmelzpunkts eine gewisse Wirksamkeit haben. Dies beweist, daß tatsächlich der Asbest bis zu einem gewissen Grade die Vereinigung der geschmolzenen Metalle verhindert.

Auch als Träger von Oxyden hat man Asbest benutzt, besonders von V_2O_5

---

[1] Jullian: Engl. Pat. 11425 von 1846.

[2] R. Knietsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901), 4069. — B. Neumann, H. Pauza, E. Gaebel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 696. — N. H. Holmes, J. Ramsay, A. L. Elder: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 850.

[3] N. D. Zelinski, M. B. Turowa-Pollak: Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929), 2865. — N. I. Schuikin, J. M. Tschilikina: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (1936), (68), 279. — W. Ssadikow, A. Michailow: J. russ. physik-chem. Ges. **58** (1926), 527; J. chem. Soc. (London) **1928**, 438.

[4] P. Sabatier: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **125** (1897), 101.

[5] A. M. Rubinstein, A. J. Kronrod: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 888. — A. M. Rubinstein, A. A. Balandin, B. A. Dolgoploska, K. A. Morosow, L. I. Wagranskaja: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **6** (1933), 278.

[6] F. E. Brown, H. Gilman, R. L. van Peuersen: Iowa State Coll. J. Sci. **6** (1932), 133.

[7] B. Neumann, K. Jakob: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30** (1924), 557. — K. Chakravarty, J. C. Ghosh: J. Indian chem. Soc. **4** (1927), 431.

[8] R. J. Hartmann, O. W. Brown: J. physic. Chem. **34** (1930), 2651.

[9] O. W. Brown, C. Brothers, G. Etzel: J. physic. Chem. **32** (1928), 456.

für starke Oxydationen[1] oder von Tl_2O_3 für milde Oxydationen[2] oder von reinem oder mit Cr_2O_3 verstärktem ZnO für die Methanolsynthese[3]. Mit Ausnahme der zitierten Arbeit von IPATIEFF und DOLGOW handelt es sich jedoch um Versuche, die für die Charakterisierung der Eigenschaften des Asbests als Träger von geringerer Bedeutung sind.

Interessanter sind die Versuche von WIBAUT[4] über die Addition von HCl und HBr an Doppelbindungen in Gegenwart von Halogeniden ($BiCl_3$, $AlCl_3$, $HgCl_2$, $SbCl_3$ und die entsprechenden Bromide) auf Asbest. Während Glaswolle z. B. bei der Anlagerung von HBr an Vinylbromid mit $HgBr_2$ nur das 1,2-Dibrombutan gibt, erhält man auf Asbest fast ausschließlich 1,1-Dibrombutan und mit anderen Bromiden verschiedene Mengen beider Produkte.

6. Andere Träger.

Außer den im vorstehenden besprochenen Trägern haben in Einzelfällen auch andere eine gewisse Verwendung gefunden. Außer besonderen Silikaten (wie Puzzolan[5]) hat man auch sonstige Stoffe als Katalysatorträger herangezogen und darunter hauptsächlich drei Kategorien: Metalle, Sulfate und Oxyde.

Metalle werden angewandt, um einen Träger mit guter Wärmeleitfähigkeit zu haben, der es erlaubt, eine gleichmäßige Temperatur und einen leichten Abtransport der Reaktionswärme zu erreichen. In diesem Sinne haben z. B. ADADUROW, ZEITLIN und ORLOWA[6] mit Platin auf einem Aluminiumdraht oder auf Nickel-Chromspänen die SO_3-Synthese durchgeführt, oder GINSBERG und IWANOW[7] Hydrierungen mit Platin oder Palladium auf Metallpulver. Die letzteren wollen folgende Reihe abnehmender Güte der Träger gefunden haben: Be, Al, Fe, Ni, W, Sn, Ag, Zn, Te.

Ferner haben GERSCHEMOWITSCH und KOTELKOW[8] versucht, oberflächlich oxydierte Chromnickeldrähte mit Platin oder Palladium zu überziehen, um Oxydationskatalysatoren zu erhalten, die dem Platinasbest überlegen waren. PARKS und YULA[9] sowie DOWNS[10] haben V_2O_5 auf Aluminiumgranalien aufgetragen, um die Reaktionswärme der katalytischen Oxydation von Aromaten besser abzuführen.

Einen anderen Grund für die Verwendung metallischer Träger hat man bei Katalysatoren aus Netzen kostbarer Metalle (Silber für die Formaldehydbildung und Platin für die Ammoniakoxydation). Es ist ja verlockend, für diese Netze billige Metalle zu verwenden, die der Katalyse nicht schaden, und sie mit einer dünnen Schicht des Edelmetalls zu überziehen. So haben ADADUROW und

---

[1] N. JEFREMOW, A. ROSENBERG: J. chem. Ind. URSS 4 (1927), 129. — M. TICHOMIROWA: Petroleum-Ind. Aserbaidshan 14 (1934), Nr. 10, 82. — S. J. GREEN: J. Soc. chem. Ind. **51** (1932), 123 T. — M. TOMEO, J. SERRALONGO: An. Física Quím. **41** (1945), 1485.

[2] O. W. BROWN, W. C. FRISHE: J. physic. Colloid Chem. **51** (1947), 1394.

[3] V. N. IPATIEFF, B. N. DOLGOW: J. chem. Ind. URSS 8 (1931), 825. — G. PATART: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **179** (1924), 1330. — W. A. PLOTNIKOW, K. N. IWANOW: J. chem. Ind. URSS **6** (1929), 940.

[4] J. P. WIBAUT: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35** (1929), 602.

[5] L. MARMIER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199** (1934), 868.

[6] I. J. ADADUROW, A. N. ZEITLIN, L. M. ORLOWA: Ukrain. chem. J. **10** (1935), 346.

[7] A. S. GINSBERG, A. P. IWANOW: J. russ. physik.-chem. Ges. **62** (1930), 1991.

[8] M. S. GERSCHEMOWITSCH, W. S. KOTELKOW: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **11** (1938), 253.

[9] W. G. PARKS, R. W. YULA: Ind. Engng. Chem. **33** (1941), 891.

[10] C. R. DOWNS: J. Soc. chem. Ind. **45** (1926), 188 T.

PROSOROWSKI[1] platinierte Nickelnetze zur Ammoniakverbrennung herangezogen, allerdings mit schlechten Ergebnissen, weil der aus der Ammoniakspaltung stammende Wasserstoff bei der hohen Temperatur die Platinschicht durchdringt und vom Nickel aufgenommen wird. Dabei steigt die Gitterkonstante von 3,52 Å bis auf 4,63 Å, und dies führt zum Zerfall des ganzen Netzes.

Besser haben sich Netze aus platiniertem Silber erwiesen[2]. Weil aber Silber einen tiefen Schmelzpunkt hat, muß man größere Temperaturerhöhungen vermeiden. Außerdem ist zu beachten, daß sich unter den Arbeitsbedingungen (750÷900°) durch Diffusion Legierungen mit Platin bilden können, deren Wirksamkeit kleiner als die des reinen Platins sein kann. Dasselbe ist über Netze aus platiniertem Kupfer oder Messing[3] zu sagen, welch letzteres übrigens bei zu niedriger Temperatur schmilzt.

Bessere Ergebnisse hat man mit versilberten Kupfernetzen bei der Oxydation von Methanol zu Formaldehyd erzielt[4]. Schon Kupfer selbst ist ein Katalysator für diese Reaktion, wenn auch mit etwas kleineren Ausbeuten als Silber. Hier handelt es sich also um einen katalytisch wirksamen Träger. Unter allen Umständen erhält man beim Behandeln des Kupfernetzes mit einer Silbersalzlösung einen Niederschlag aus Silberhäutchen, die gewisse Kupfermengen gelöst enthalten. Dies hat NATTA[5] durch Elektronenbeugungsaufnahmen festgestellt, wie wir bereits bei den Legierungskatalysatoren (S. 512) erwähnt haben. Die Eigenschaften solcher Kontakte sind recht gut, und die Ergebnisse sind mit denen reiner Silbernetze durchaus vergleichbar (Tabelle 87).

Es ist zu beachten, daß das Salz, aus dem das Silber niedergeschlagen wird, einen Einfluß auf die Katalysatorwirksamkeit hat. Während man mit Silbernitrat gute und mit Silbersulfat etwas schlechtere Resultate erzielt, liefert das Cyanid in überschüssigem Kaliumcyanid zwar festere Überzüge, aber schlechte Ausbeuten. Vielleicht bringen kleine Mengen von KCN oder CuCN, die auf dem Katalysator bleiben, eine Vergiftung hervor. Bessere Ergebnisse erzielt man mit

Tabelle 87. *Oxydation von Methanol zu Formaldehyd mit verschiedenen Katalysatoren.* (Nach NATTA und STRADA.)

Katalysator	Strömungsgeschwindigkeit $cm^3\ cm^{-2}\ min^{-1}$	Prozent Ausbeute	
		vom angewandten Alkohol	vom zersetzten Alkohol
Kupfernetz	6850	52,4	79,4
Kupfernetz in Cyanidbad versilbert	2700	19,2	68,8
Silberwolle	4230	46,5	87,7
Kupfer in Nitratbad versilbert	5650	47,5	84,8
desgl.	5920	40,0	88,4
desgl.	6400	37,0	85,1
Kupfer, versilbert $+^1/_{1000}$ Pt	4900	40,0	85,6
Silber $+^1/_{10\,000}$ Pt	5900	53,5	85,9

[1] I. J. ADADUROW, A. N. PROSOROWSKI: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **8** (1935), 1321.

[2] I. J. ADADUROW, J. M. DEUTSCH, N. A. PROSOROWSKI: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **9** (1936), 807.

[3] I. J. ADADUROW, P. D. DIDENKO: Ukrain. chem. J. **10** (1935), 271.

[4] G. NATTA, M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 551. — S. P. ALEXANDROWA: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 105. — S. B. GUREWITSCH, F. F. TSCHIMWISKAJA: J. chem. Ind. URSS **12** (1935), Nr. 1, 57.

[5] G. NATTA: Gazz. chim. ital. **66** (1936), 1.

Silberspiegeln, die auf Kupfer aus Silbersalzlösungen mit Reduktionsmitteln niedergeschlagen werden.

Silber und Silberoxyd, eventuell noch mit Verstärkern (SnO_2 oder CaC_2O_4) auf Metallscheiben aufgebracht, ist auch zur Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd verwendet worden[1].

Besonderes Interesse haben die Katalysatoren, die als fein verteiltes Metall auf demselben Metall in kompakter Form aufgetragen sind. Einer von diesen Katalysatoren ist platiniertes Platin, das in der elektrolytischen Abscheidung des Wasserstoffs die Vereinigung der Wasserstoffatome zu Molekeln katalysiert und die Überspannung des Wasserstoffs auf dem Platin erniedrigt. Ein anderer Fall, der technische Verwendung gefunden hat, ist: Nickel auf Nickel als Träger bei der Ölhydrierung (LUSH-BOLTON-Prozeß[2]). Der Katalysator wird hergestellt, indem Nickelspäne anodisch oxydiert werden; bei der nachfolgenden Reduktion bildet sich eine feine, reduzierte Nickelschicht, die von dem darunterliegenden kompakten Nickel getragen wird. Wenn man die Oxydation in einem Bad von Natriumaluminat oder -silikat durchführt, so ist es auch möglich, Al_2O_3 oder SiO_2 in die Oxydschicht einzubauen und sie so katalytisch zu verstärken[3]. Man hat auch nicht verfehlt, für diese Reaktion elektrolytisch vernickelte Eisen- oder Kupferdrähte vorzuschlagen[4]. Die Ergebnisse, die man so erzielen kann, sind jedoch recht zweifelhaft.

Endlich ist zu erwähnen, daß man oft in rein wissenschaftlichen Versuchen einen Katalysator auf einem Platindraht aufgebracht hat, wobei dieser außer seiner tragenden Funktion auch noch die eines Heizers (durch elektrischem Strom) und eines Thermometers (durch Widerstandsmessung) ausübt, s. z. B. SCHWAB und DRIKOS[5].

Die andere oben erwähnte Klasse von Trägern, die *Sulfate*, werden fast ausschließlich für Platin- oder Palladiumkatalysatoren bei zweierlei Kontakten verwendet: Kontakte für die SO_3-Synthese und Kontakte für Reduktionen. Es ist bekannt, daß der Platinasbest bald durch Platin auf einer Mischung wasserfreier Sulfate, hauptsächlich Magnesiumsulfat, ersetzt worden ist und daß solche Katalysatoren mit Erfolg in der technischen Praxis eingesetzt werden. Sie werden hergestellt aus teilweise entwässerten Sulfaten, die man zu Pastillen preßt, bei hoher Temperatur völlig entwässert, dann mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure tränkt und trocknet (SCHRÖDER-GRILLO-Prozeß[6]).

Die Wirkung dieser Träger scheint günstig zu sein insofern, als die Sulfatgruppe im Träger die Adsorption von SO_2 begünstigt[7]. Zusatz von Alkalisulfaten zum Träger ist schädlich[8]. Es fehlt aber an Arbeiten, in denen die Veränderlichkeit der katalytischen Wirkung mit dem Platingehalt oder dem Zusatz von Beimengungen zum Magnesiumsulfat untersucht wurde und gleichzeitig Daten zum Vergleich mit anderen Platinkatalysatoren für diese Synthese gebracht werden. Nur LEVI und FALDINI[9] haben versucht, 10% anderer Edelmetalle

---

[1] F. W. MCKIM, A. CAMBRON: Canad. J. Res. **27** B (1949), (11), 813.
[2] E. J. LUSH: J. Soc. chem. Ind. **42** (1923), 219 T.
[3] E. J. LUSH: J. Soc. chem. Ind. **46** (1927), 454 T.
[4] A. SWIZYN: Öl- u. Fett-Ind. URSS **1928**, Nr. 3, 25.
[5] G.-M. SCHWAB, G. DRIKOS: Z. physik. Chem., Abt. B **52** (1942), 234. — C. H. KUSMANN: J. Amer. chem. Soc. **51** (1929), 688.
[6] F. MAYER: J. Soc. chem. Ind. **22** (1903), 348. — G. W. PATTERSON, L. B. CHENEY: Ind. Engng. Chem. **4** (1912), 723.
[7] R. A. BEEBE: Dissertation, Princeton University, 1924, zitiert in E. RIDEAL, H. S. TAYLOR: Catalysis in Theory and Practice, S. 122. London, 1926.
[8] N. S. ARTAMONOW: J. chem. Ind. URSS **10** (1935), Nr. 31, 59.
[9] G. R. LEVI, M. FALDINI: Giorn. Chim. ind. appl. **9** (1925), 223.

(Pd, Ru, Os, Rh, Ir) zuzusetzen und bei den ersten zwei eine leichte Wirksamkeitssteigerung beobachtet. Neuerdings haben MATSUI und ODA[1] systematisch die Bedingungen der Vorbehandlung des Trägers aufgesucht, unter denen er die größte mechanische Festigkeit besitzt.

Der Platingehalt liegt normalerweise um $3\,^0/_{00}$. Dies erlaubt eine Produktion von einer Tagestonne Schwefelsäure je 0,35 kg Platin.

Bei den Hydrierkatalysatoren handelt es sich meist um Platin oder Palladium auf Bariumsulfat. Dieses hat den Vorteil, ein sehr feines Pulver und bei tiefer Temperatur chemisch unangreifbar zu sein. Obwohl diese Art von Katalysatoren bei Hydrierversuchen in flüssiger Phase vor allem in der organischen Forschung ziemlich verbreitet ist, so scheint es doch, daß er nicht besser ist als andere hydrierende Pt-Katalysatoren. Dies haben die Versuche von ROSENMUND und LANGER sowie von SABALITSCHKA und MOSES und SABALITSCHKA und ZIMMERMANN[2] erwiesen, von denen wir bereits bei den allgemeinen Eigenschaften der Träger (S. 639ff.) gesprochen haben. Immerhin soll dieser Katalysator besser sein als das trägerfreie Metall[3].

Manchmal hat man als Träger auch *Oxyde* verwandt: z. B. CaO, BeO und MgO für Kupfer bei der katalytischen Verbrennung von Wasserstoff[4] oder MgO als Träger für $Ni + Al_2O_3$ bei der Oxydation von Methan mit Wasserdampf[5].

Ein wichtiger Fall hingegen ist der Dehydrierungskatalysator der *Standard-Oil-Company*, der bei den Technikern der Firma die Nr. 1707 führt. Dieser Katalysator besteht aus Eisenoxyd-Kupferoxyd-Kaliumoxyd auf Magnesiumoxyd als Träger im Gewichtsverhältnis: 72,4 % MgO, 18,4 % Fe_2O_3, 4,6 % CuO, 4,6 % K_2O. Wahrscheinlich werden im Gebrauch Eisen- und Kupferoxyd wenigstens teilweise zu Metall oder niederen Oxyden reduziert. Der Katalysator wird für die Dehydrierung von Butylen zu Butadien[6] und auch von Äthylbenzol und Homologen zu Styrol[7] verwandt; beide Reaktionen haben auch weitgehende technische Durchführung gefunden.

Sehr interessant ist die Art der Herstellung dieses Katalysators, wie sie hauptsächlich aus einer Arbeit von KEARBY[8] hervorgeht: zu einer Lösung von Eisen- und Kupfersulfat wird die notwendige Menge Magnesiumoxyd zugefügt und 3 Stunden gerührt. So tritt eine Fällung der Oxyde von Eisen und Kupfer auf dem Träger durch eine chemische Reaktion der Lösung mit dem Träger selbst ein. Nach dieser Rührdauer filtriert man ab, wäscht, setzt K_2CO_3 zu und trocknet. Vergleicht man diesen Katalysator bei der Dehydrierung von Buten mit den Al_2O_3-Cr_2O_3-Kontakten (S. 528 und 697), so gibt er nach KEARBY[8] zufriedenstellende Ergebnisse (71 % Ausbeute bei Al_2O_3-Cr_2O_3 und 85 % bei 1707). Es scheint auch, daß dieser Katalysator seltener regeneriert werden muß, um die hemmenden gebildeten kohligen Stoffe zu entfernen.

KEARBY[8] hat auch eine Versuchsreihe mit zahlreichen (etwa 50) ähnlichen

---

[1] M. MATSUI, K. ODA: J. Soc. chem. Ind. Japan **38** (1935), 148 B.

[2] K. W. ROSENMUND, G. LANGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2262. — TH. SABALITSCHKA, W. MOSES: Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 786. — TH. SABALITSCHKA, K. ZIMMERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 375.

[3] E. MÜLLER, K. SCHWABE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 170.

[4] G. TEDESCHI: Gazz. chim. ital. **66** (1936), 57.

[5] F. SCHUSTER, G. PANNING, H. BÜLOW: Brennstoff-Chem. **16** (1935), 368. — W. GLUND, K. KELLER, W. KLEMPT, F. BESTEHORN: Ber. Ges. Kohlentechn. **3** (1930), 211.

[6] K. K. KEARBY: Ind. Engng. Chem. **42** (1950), 295. — L. H. BECHBERGER, K. M. WATSON: Chem. Engng. Progr. **44** (1948), 229.

[7] J. E. NICKELS, G. A. WETT, W. HEINZELMAN, B. B. CORSON: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 563.

[8] K. K. KEARBY: Ind. Engng. Chem. **42** (1950), 295.

Kontakten veröffentlicht, die durch vollständigen oder unvollständigen Ersatz einiger Komponenten erhalten werden: Rb und Cs können gut den Platz des Kaliums einnehmen, Na und Li aber weniger gut. Man erhält auch ziemlich wirksame Katalysatoren, wenn man MgO ersetzt durch Fe_2O_3, CuO, BeO, ZrO_2, während andererseits die Einführung von CaO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 schlechte Ergebnisse liefert.

Ein anderer interessanter Fall sind die Eisenkatalysatoren für die FISCHER-TROPSCH-Synthese, die auch Magnesia oder Dolomit als Träger haben und von KÖLBEL und Mitarbeitern[1] studiert wurden. Auch sie werden durch Behandlung einer schwach kupferhaltigen Eisensalzlösung mit großen Mengen Dolomit erhalten, so daß, ganz wie bei KEARBY, der Überschuß des Fällungsmittels gleich als Träger dient.

Unter anderen Trägern sei noch das *Borcarbid* erwähnt, das PARKS und KATZ[2] als Träger für Uranylmolybdat bei der Oxydation von Toluol empfehlen. Erwähnt sei auch *Quarz* für Reaktionen bei hoher Temperatur und *Glaswolle* oder *Glasringe* und *-perlen*, die von einigen benutzt werden. Diese letztgenannten Träger können jedoch wegen der leichten Erweichung des Glases nur bei niederen Temperaturen benutzt werden. Ihre Funktion besteht ausschließlich in einer Verteilung des Katalysators auf ein größeres Volumen.

B. Kontakte mit katalytisch wirksamem Träger.

Wie schon erwähnt, soll der Name „Kontakte mit katalytisch wirksamem Träger" Kontakte bezeichnen, die aus einem Katalysator bestehen, der auf einem Träger niedergeschlagen ist, der selbst auch Katalysator ist und in die Reaktion eingreift (s. dagegen Kontakte mit unwirksamem Träger, S. 652). Im einzelnen empfiehlt es sich, den Begriff noch weiter einzuengen und nur solche Kontakte zu berücksichtigen, in denen Träger und Katalysator in der betrachteten Reaktion die gleiche spezifische Wirkung haben und sich höchstens durch eine größere oder geringere Selektivität unterscheiden.

Diese Begriffsbestimmung ist natürlich nicht sachlich, sondern nur klassifikatorisch. Wie schon im Kapitel „Einteilung der Mischkatalysatoren" (S. 463) auseinandergesetzt, können Kontakte aus einem Träger und einem Katalysator mit beiderseitiger, aber verschiedenartiger (z. B. dehydratisierender bzw. hydrierender) katalytischer Wirkung entweder nur eine von beiden verspüren lassen, und zwar die des Katalysators, und heißen dann Kontakte mit unwirksamem Träger. Sie können aber auch beide Wirkungen ausüben und gehören dann eher in das Kapitel „Mehrkatalysatorenkontakte" (s. S. 725).

In der Tat, wenn ein solcher Katalysator präparativ gesehen aus einem Träger und einem aufgetragenen Stoff besteht, so hat doch vom Standpunkt der Anwendung diese Konstitution nur ein relatives Interesse und kann nebensächlich sein, während das Hauptinteresse in der verschiedenen Funktion der beiden Katalysatoren liegt, von denen jeder seine Wirkung hat, die zu wohldefinierten Endergebnissen führt.

In dem engeren Gebiet der Kontakte mit wirksamem Träger handelt es sich also im wesentlichen um Wechselverstärker, in denen einer der Katalysatoren als Träger wirkt.

Von diesem Gesichtspunkt aus muß die weitere Unterteilung dieser Katalysatoren notwendigerweise nach der katalysierten Reaktionsart durchgeführt

[1] K. KÖLBEL u. Mitarbeiter: Chemie-Ing.-Techn. **23** (1951), 153, 183.
[2] W. G. PARKS, J. KATZ: Ind. Engng. Chem. **28** (1936), 319.

werden: hydrierende oder dehydrierende, dehydratisierende, kondensierende Katalysatoren usw.

Es gibt jedoch auf diesem Gebiet überhaupt keine Arbeit von besonderem Interesse und vor allem keine allgemeine Untersuchung, aus der hervorginge, ob Katalysatoren dieser Art besser oder schlechter sind als solche derselben Zusammensetzung, die aber als gewöhnliche verstärkte Katalysatoren hergestellt sind. Bei dem Mangel an solchen Angaben wäre wohl anzunehmen, daß solche Katalysatoren, außer in Sonderfällen, kein großes Interesse bieten und keine guten Ergebnisse liefern. Und wirklich gibt es nur zwei Gründe, sie zu verwenden: der eine ist die Leichtigkeit der Herstellung und der andere die Billigkeit. Will man etwa als dehydratisierenden Katalysator Tonerde im Gemisch mit Kaolin verwenden, so ist es, um für die Gasströmung geeignete Formen leicht bilden zu können, einfacher und sicherer, zuerst den Kaolinträger zu formen und dann darauf Aluminiumhydroxyd niederzuschlagen. Ebenso ist es für Hydrierungen sicherlich billiger, Platin auf einem Nickelträger verteilt zu verwenden als in reiner Form.

Von solchen Katalysatoren aus *Metall auf Metall* für Hydrierungen und eventuell Dehydrierungen und Oxydationen haben wir vorher schon gesprochen. Die charakteristischsten und interessantesten Fälle sind die von Delépine[1] untersuchten Schichten von Edelmetallen auf Raney-Nickel (S. 510), sowie die versilberten Kupfernetze für die Herstellung von Formaldehyd aus Methanol[2] und die platinierten Nickelnetze für die Ammoniakverbrennung[3] (S. 707 und 708).

Zu beachten ist, daß zum Unterschied von den beiden ersten Fällen, wo bessere oder doch wenigstens mit dem aktivsten Katalysator vergleichbare Resultate erhalten wurden, im letzten Falle eher schlechtere Ergebnisse erzielt wurden. Einige andere Beispiele (Ni auf Ni, Ni auf Fe und Cu) haben wir schon im vorigen Kapitel kennengelernt.

Bei den *wasserabspaltenden* Katalysatoren hat man manchmal versucht, Aluminiumoxyd mit Kaolin zu verwenden. Außer dem schon erwähnten Vorteil, daß man den Katalysator zu Ringen formen kann, soll man nach Alexejewski und Prejss[4] bei der Dehydratisierung von Äthanol höhere Ausbeuten erhalten als mit reinem Kaolin.

Andere haben, wieder für die Dehydratisierung von Alkoholen[5], $Al(OH)_3$ mit Phosphorsäure zu imprägnieren versucht. Wahrscheinlich führt bei der Katalysentemperatur (250°) die Phosphorsäure das $Al(OH)_3$ völlig in Salz über, so daß der Katalysator betrachtet werden muß als aus Aluminiumphosphat bestehend, das auf Tonerde niedergeschlagen ist. Er hat jedoch den Vorteil, saure Eigenschaften zu besitzen und daher gewisse Isomerisationen bei den Butenkohlenwasserstoffen zu begünstigen, was gerade der von den Verfassern studierte Fall war. Nach ihnen soll ein derartiger Katalysator wirksamer sein als Phosphorsäure auf Bimsstein.

Was den Wert solcher Oxyd- oder Säure-Katalysatoren auf Tonerde betrifft, so scheint es jedoch im allgemeinen so zu sein, daß die Wirksamkeit der Tonerde herabgesetzt wird. So hat Charrion[6] beim Studium der Entwässerung von Äther

---

[1] M. Delépine, A. Horeau: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201** (1935), 1301; **202** (1936), 995; Bull. Soc. chim. France (5) **4** (1937), 31. — E. Lieber, G. B. L. Smith: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 1417.

[2] G. Natta, M. Strada: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 551. — S. B. Gurewitsch, F. F. Tschinwiskaja: J. chem. Ind. URSS **12** (1935), Nr. 1, 57. — S. P. Alexandrowa: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10** (1937), 105.

[3] I. J. Adadurow, A. N. Prosorowski: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. 8 (1935), 1321.

[4] E. W. Alexejewski, I. G. Prejss: J. Chim. appl. URSS **3** (1930), 859.

[5] V. Komarewski, W. Johnstone, P. Yoder: J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 2705.

[6] A. Charrion: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **180** (1935), 213.

zu Äthylen die Wirksamkeit folgender Oxyde auf Al_2O_3 geprüft: SO_3, P_2O_5, CaO, CuO, W_2O_5. Nur bei dem letzten erhöhte sich die Wirksamkeit der Tonerde, während sie in den anderen Fällen herabgesetzt war, auch wenn das betreffende Oxyd rein dehydratisierende Eigenschaften hatte (SO_3 und P_2O_5).

Bei all diesen Versuchen ist jedoch im Auge zu behalten, daß die Methode der Imprägnierung oder der Adsorption größeren Einfluß haben muß als die Menge des aufgetragenen Oxyds. Auch eigene unveröffentlichte Versuche über die Dehydratisierung von Äthanol sind mit Phosphorsäure auf Tonerde schlechter verlaufen als mit reiner Tonerde.

Als Kontakte mit aktivem Träger können auch die Katalysatoren der *Olefinpolymerisation* betrachtet werden, die aus Phosphorsäure auf einem Träger aus Silikagel, Diatomeenerde oder Kaolin bestehen, und die wir schon bei diesen Trägern besprochen haben (S. 663ff.). Haben sie doch auch eine gewisse kondensierende Wirkung, wenn auch in geringerem Grade als die Phosphorsäure selbst[1].

Endlich hat man auch die allerverschiedensten Träger erprobt. Wir nennen ADADUROW[2] sowie KATZ und HALPERN[3]. Der erstgenannte hat die Anwendung von Eisenoxyd als Träger für Platin bei der Oxydation von SO_2 studiert. Es ist nämlich bekannt, daß die Eisenoxyde für diese Reaktion eine katalytische Wirkung besitzen, wenn auch erst bei höherer Temperatur als Platin. Es scheint nach dem Verfasser, als ob Fe_2O_3 keinen guten Katalysator bilde, Fe_3O_4 hingegen einen ausgezeichneten.

KATZ und HALPERN haben eine gewaltige Reihe von Oxyden auf Silberpermanganat für die Oxydation von Kohlenoxyd mit Luft bei tiefen Temperaturen aufgetragen. Unter den besten ihrer Katalysatoren sind die mit Molybdänoxyd, Eisenoxyd und Zinn(4)oxyd zu erwähnen.

Die bisher beschriebenen Beispiele haben jedoch mit Ausnahme der Metalle auf metallischen Trägern nie praktische Bedeutung gehabt. Wichtiger sind zwei in neuerer Zeit studierte Fälle. Der erste bezieht sich auf Katalysatoren für die *Hydrolyse von Chlorbenzol* mit Wasserdampf zu Phenol und Salzsäure, die hauptsächlich von russischen Autoren studiert wurde. Für diese Reaktion ist schon Kieselsäure allein ein guter Katalysator, aber ihre Wirksamkeit wird erheblich gesteigert, wenn man auf ihr Kupfer(II)chlorid niederschlägt[4]. Schlechtere Ergebnisse lieferte die Anwendung anderer Träger für $CuCl_2$, wie TiO_2 oder SnO_2[5], sowie auch anderer Katalysatoren auf Kieselsäure, wie H_3PO_4, Kobaltphosphat, Ammoniumphosphormolybdat, $CrCl_3$, Ammoniummolybdat, Hg_2Cl_2, $MnCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, LiCl[6]. Da die katalytische Wirkung der Kupferchloride bei Reaktionen organischer Chlorderivate bekannt ist, so hat man hier einen besonders interessanten Fall einer Verstärkung der katalytischen Wirkung

---

[1] V. N. IPATIEFF: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 1067. — V. N. IPATIEFF, G. EGLOFF: Oil Gas J. **33** (1935), — V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 1069. — V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, G. EGLOFF: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 1077. — V. N. IPATIEFF, H. PINES: Ind. Engng. Chem. **27** (1935), 1364. — K. PETERS, K. WINZER: Brennstoff-Chem. **17** (1936), 301, 366. — D. RUDKOWSKI, G. SCHEWZOWA, G. PEMELLER: Ind. org. Chem. URSS **3** (1937), 332.

[2] I. J. ADADUROW, I. M. ORLOWA, T. JE. FOMITSCHEWA, A. N. ZEITLIN: Ukrain. chem. J. **11** (1936), 425.

[3] M. KATZ, S. HALPERN: Ind. Engng. Chem. **42** (1950), 345.

[4] L. C. FREIDLIN, A. A. BALANDIN, G. A. FRIEDMAN, A. I. LEBEDEWA: Bull. Acad. Sci. URSS **1945**, 375. — L. C. FREIDLIN, A. A. BALANDIN, A. I. LEBEDEWA, G. A. FRIEDMAN: Bull. Acad. Sci. URSS **1945**, 53.

[5] L. C. FREIDLIN, A. A. BALANDIN, A. I. LEBEDEWA, G. A. FRIEDMAN: Bull. Acad. Sci. URSS **1946**, 439.

[6] L. C. FREIDLIN, A. A. BALANDIN, A. I. LEBEDEWA, G. A. FRIEDMAN: Acta physicochim. URSS **21** (1946), 55.

von Katalysatoren auf einem katalytisch aktiven Träger. Schon eine Menge von 2 % $CuCl_2$ auf Kieselsäure soll genügen, um eine erhöhte Wirksamkeit zu geben. Auch Zinnvanadat auf Silikagel soll sich sehr gut eignen[1].

Da sich Kupferchlorid bei Benutzung des Katalysators mit dem Silikagelträger verflüchtigt und so die Wirksamkeit mit der Zeit sinkt, haben BALANDIN und Mitarbeiter[2] dem Kontakt noch 6 % metallisches Kupfer hinzugefügt. Es bildet durch periodische Oxydation mit Luft und nachfolgende Reaktion mit der entstehenden Salzsäure neues Kupferchlorid und hält so die Wirksamkeit unverändert.

Ein anderer Typ von Katalysatoren auf aktivem Träger wurde von RADLOVE, TEETER und COWAN[3] studiert bei der *Isomerisierung der Doppelbindungen* der Linolsäure und Linolensäure zu konjugierten Doppelbindungen zwecks Steigerung der Sikkativwirkung der Öle für Firnis. Zum Teil tritt diese Isomerisierung unter der Einwirkung von Aktivkohle, Kieselgur, Bleicherde und Nickel ein. Wenn man aber mit Nickel auf einem anderen der soeben genannten Katalysatoren arbeitet, erhält man viel bessere Ergebnisse. Besonders interessant ist Nickel auf einer besonderen Art Aktivkohle, die man aus den Rückständen der Sulfitlauge der Zellstoffabriken erhält und die die beste Isomerisierungsleistung aufweist. Kieselgur und Bleicherde sind weniger gut, weil sie auch eine polymerisierende Wirkung haben und deshalb zwischen den frisch isomerisierten Fettsäuren Kondensationen bewirken können.

C. An Trägern adsorbierte Katalysatoren.

Der nun zu besprechende Typ umfaßt Kontakte aus Gasen, Flüssigkeiten oder festen Körpern niedrigen Siedepunkts, die in ungefähr einmolekularer Schicht an einem Träger adsorbiert sind. Diese Kontakte unterscheiden sich von gewöhnlichen Trägerkontakten dadurch, daß sie geringe Mengen katalytisch aktiver Substanz enthalten, vor allem aber dadurch, daß bei ihnen die von SELWOOD[4] und von ADADUROW[5] betonten und hier in Kap. III e, S. 646, besprochenen Erscheinungen der Valenzinduktion und Polarisation usw. besonders deutlich und wirksam sind. Der wesentliche Unterschied zwischen einer adsorbierten und einer freien Schicht besteht darin, daß der Adsorptionsvorgang im allgemeinen einer größeren Änderung der freien Energie entspricht. Auch der einfache Übergang vom Gaszustand in ein Kondensat ist von einer Änderung der freien Energie begleitet, aber diese ist für flüssige oder feste Stoffe bei einer gewissen Temperatur immer niedriger als die beim Übergang aus dem Gaszustand in den adsorbierten Zustand. Auf dieser Änderung der freien Energie beruht das Auftreten der besonderen Eigenschaften der oberflächlich adsorbierten Monoschichten, die manchmal auch katalytische Wirkungen bestimmen können.

Die Beispiele für diese Art von Katalysatoren sind nicht sehr zahlreich, wenn auch einige schon praktische Anwendung gefunden haben. Außerdem

---

[1] A. A. VERNON, F. THOMPSON: J. physic. Chem. 44 (1940), 727.

[2] L. C. FREIDLIN, A. A. BALANDIN, A. I. LEBEDEWA, G. A. FRIEDMAN: Bull. Acad. Sci. URSS **1947**, 515.

[3] S. B. RADLOVE, H. M. TEETER, J. C. COWAN: U. S. Dep. Agr. Bur. Agr. Ind. Chem. **AIC — 101** (1945), 1; Off. Digest Fed. Paint Varn. Club **1946**, Nr. 265, 74. — S. B. RADLOVE, H. M. TEETER, J. C. COWAN, I. KASS: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 997.

[4] P. W. SELWOOD: Bull. Soc. chim. France **1949**, D 167. — R. B. SPOONER, P. W. SELWOOD: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 2184.

[5] I. J. ADADUROW: J. physic. Chem. URSS **5** (1934), 1139; **6** (1935), 206. — I. J. ADADUROW, N. A. PROSOROWSKI: J. physic. Chem. URSS **12** (1938), 445. — I. J. ADADUROW, P. J. KRAINI: J. physic. Chem. URSS **5** (1934), 136, 1132.

kann häufig eine gewisse Berührung mit den Katalysatoren mit adsorbiertem Verstärker (S. 625) vorliegen, wenn auch bei diesen der Wirkungsmechanismus nicht scharf bestimmbar ist. Das wesentliche Charakteristikum eines am Träger adsorbierten Katalysators dürfte sein, daß eine der beiden Komponenten, und zwar die, die als Adsorbens der anderen auftritt, bei der betrachteten Reaktion überhaupt keine katalytische Wirkung haben darf. Dies ist jedoch nicht leicht mit Sicherheit festzustellen, und zuweilen kann das Adsorbens zwar ohne katalytische Wirkung auf die Gesamtreaktion sein, aber eine solche Wirkung auf das Reaktionsprodukt eines Ausgangsstoffes mit der adsorbierten Katalysatorkomponente haben. So können z. B. die Beobachtungen von NATTA und BACCAREDDA[1] (s. S. 633) über die Dimerisierung von Isobutylen an Tonerde in Gegenwart von Chlorwasserstoff so erklärt werden, daß ein Katalysator (HCl) an einen Träger (calciniertes Al_2O_3) adsorbiert ist, da dieser Träger selbst keine Wirkung hat. In Wirklichkeit kann es aber so sein, daß die Reaktion höchstwahrscheinlich über eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylen und eine nachfolgende Kondensation des gebildeten Chlor-Isobutans mit Isobutan verläuft und daß nun die Tonerde auf die zweite Reaktion eine katalytische Wirkung ausübt.

Unter den wenigen bisher studierten Fällen solcher an Trägern adsorbierten Katalysatoren können wir vor allem die adsorbierten Ionen erwähnen: schon BRUNS und WAUJAN[2] hatten beobachtet, daß in Gegenwart von mit Wasserstoff gesättigter Platinkohle Rohrzucker invertiert wird; wird der Katalysator völlig entgast, so bleibt die Reaktion aus. Wahrscheinlich bildet sich am Platin eine einatomige Schicht von Wasserstoff mit kationischen Eigenschaften, und diese wirkt katalytisch, analog wie Wasserstoffionen in Lösung. Neuerdings hat KRAUSE[3] einen beachtlichen katalytischen Effekt von an Zinkhydroxyd adsorbierten Co-Ionen bei der Oxydation von Indigokarmin mit Wasserstoffperoxyd festgestellt. Allerdings kann man hier auch annehmen, daß das Kobalt zum Teil als Hydroxyd am $Zn(OH)_2$ niedergeschlagen ist.

Eingehendere Studien solcher Katalysatoren mit adsorbierten Ionen haben KOBOSEW und Mitarbeiter gemacht. Bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd und bei der Autoxydation von Natriumsulfit[4] haben sie die Wirkung von an Kohle adsorbierten Fe^{+++}-, Cu^{++}-, Ag^{+}- und Ni^{++}-Ionen sowie von an Kieselgel adsorbierten Ni^{++}-Ionen beobachtet. Im großen und ganzen findet man mit adsorbierten Ionen größere Reaktionsgeschwindigkeiten als mit freien Ionen. Die Autoren haben auch die Wirkung der gleichzeitigen Anwesenheit zweier adsorbierter Ionen, nämlich der Paare Fe^{+++}-Cu^{++} und Fe^{+++}-Ag^{+} studiert. Manchmal wird dabei eine der beiden Testreaktionen beschleunigt und die andere gehemmt[5]. Eine andere Versuchsreihe[6] bezieht sich auf die Reaktion zwischen Acetylen und Wasser zu Acetaldehyd unter der katalytischen Wirkung von Hg^{++}-Ionen. Hier findet man eine Zunahme der Geschwindigkeit bis zum Siebenfachen, wenn die Ionen an WO_3 adsorbiert sind. Auch Kasein als Adsorbens hat diese Wirkung. Wird aber Aktivkohle, Silikagel oder Kaolin als Adsorbens verwandt, so tritt keinerlei Geschwindigkeitszunahme ein.

---

[1] G. NATTA, M. BACCAREDDA: Atti Congr. int. Chim., X Congr., Roma **5** (1938), 970; Riv. ital. Petrolio **1938**, Nr. 65, 14; Chim. e Ind. **21** (1939), 393.

[2] B. BRUNS, M. WAUJAN: Z. physik. Chem., Abt. A **151** (1930), 97.

[3] A. KRAUSE: Przemysł chem. (29) **6** (1950), 575.

[4] N. I. KOBOSEW, L. A. NIKOLAEV, I. A. ZUBOVICH, YU. M. GOLDFELD: J. physic. Chem. URSS **19** (1945), 48; Acta physicochim. URSS **21** (1946), 289. — N. I. KOBOSEW: Acta physicochim. URSS **21** (1946), 469, 943.

[5] N. I. KOBOSEW, I. A. ZUBOVICH: C. R. Acad. Sci. URSS **52** (1946), 131.

[6] T. A. POSPELOVA, I. YA. SHLYAPINTOKH, N. I. KOBOSEW, I. A. NIKOLAEV: J. physic. Chem. URSS **21** (1947), 65.

Noch stärker ist die Einwirkung von Kohle auf die Kondensation von Acetylen zu Vinyl- und Divinylacetylen, wenn dieses in Gegenwart von CuCl in NH_4Cl und HCl gelöst ist: in Gegenwart der Kohle steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 15÷20fache[1]. Besonders interessant ist, daß bei diesen Katalysen durch adsorbierte Ionen der Temperaturkoeffizient und damit die Aktivierungsenergie für den adsorbierten Katalysator kleiner ist als für den nichtadsorbierten. Die verstärkende Wirkung des adsorbierenden Trägers ist also von synergetischer Art, und dies bestätigt den besonderen Charakter dieser adsorbierten Katalysatoren.

Die Wirksamkeit aller dieser von Kobosew studierten Katalysatoren hängt von dem Verhältnis der adsorbierten Ionen zur Menge des Adsorbens ab und steigt bei dessen Zunahme zunächst, erreicht dann ein Maximum und fällt wieder. Dies ist eine kennzeichnende Eigenschaft der Katalyse durch adsorbierte Schichten. Eine ähnliche Erscheinung haben wir schon bei den adsorbierten Verstärkern (Kap. II B 4, S. 628) gesehen und haben z. B. bei den Versuchen von Natta und Rigamonti[2] festgestellt, daß sie mit der Bildung einer etwa einmolekularen Schicht beim Aktivitätsmaximum verbunden ist. Man findet dasselbe auch in Versuchen von Baly[3] (S. 646) über die Potentialänderung von Kieselgur, wenn auf ihm Aluminiumhydroxyd gefällt wird. Auch hier tritt ein Maximum bei einer einmolekularen Hydroxydschicht auf.

Kobosew[4] behauptet, daß bei dieser Ionenadsorption Gruppen aus einigen Ionen oder *„Zellen"* entstehen, und daß diesen Zellen die katalytische Wirksamkeit zuzuschreiben sei; das beobachtete Maximum bei einem bestimmten Verhältnis der adsorbierten Ionen zum Adsorbens soll der Sättigung des Adsorbens mit „Zellen" entsprechen. Er berechnet auch aus dem Maximum die Zahl der Atome, die eine Zelle bilden: jedoch ist diese Zahl nicht für alle Ionen gleich und variiert auch, wie aus Tabelle 88 ersichtlich, mit der Art des Trägers und der katalysierten Reaktion.

Tabelle 88. *Zahl der Ionen je „Zelle" in Katalysatoren aus adsorbierten Ionen.* (Nach Kobosew und Mitarbeitern.)

Katalysator	Zahl der Ionen je Zelle bei der Reaktion	
	Spaltung von Wasserstoffperoxyd	Autoxydation von Natriumsulfit
Fe^{+++} auf Kohle	3	1
Cu^{++} auf Kohle	1	1
Ag^{+} auf Kohle	3	1
Ni^{++} auf Kohle	—	3
Ni^{++} auf Silikagel	1 und 7	2 und 4

Ein anderer ganz spezieller Fall sind die durch Katalysatoren gebildeten Polymerisationsanreger. Als solche werden gewöhnlich Redoxsysteme verwendet, die Radikale erzeugen können, welche dann durch Auslösung einer Kettenreaktion die

[1] E. N. Martinson, N. I. Kobosew: J. physic. Chem. URSS **21** (1947), 85.
[2] G. Natta, R. Rigamonti: Chim. e Ind. **18** (1936), 623.
[3] E. C. C. Baly: J. Soc. chem. Ind. **55** (1936), 9 T. — E. C. C. Baly, W. L. Pepper, C. E. Vernon: Trans. Faraday Soc. **35** (1939), 1165.
[4] N. I. Kobosew, L. A. Nikolaev, I. A. Zubovich, Yu. M. Goldfeld: J. physic. Chem. URSS **19** (1945), 48.

Polymerisation hervorbringen. PARRAVANO[1] hat gefunden, daß der gleiche Effekt auch durch den Wasserstoff hervorgebracht wird, der bei der katalytischen Spaltung gewisser Stoffe (z. B. Hydrazin an kolloidalen Metallen) frei wird oder sich beim Angriff der Metalle durch Säuren oder bei der Elektrolyse bildet. Er nimmt an, daß diese polymerisationsanregende Wirkung nicht einfach durch freie Wasserstoffmolekeln zu erklären sei, sondern durch Wasserstoffatome, die im Augenblick ihrer Bildung auf dem Katalysator- oder Kathodenmetall adsorbiert werden.

Einer der wichtigsten Fälle von adsorbierten Katalysatoren ist aber die Synthese von Vinylchlorid an Silikagel oder anderen Adsorbenzien, die mit $HgCl_2$ oder anderen Salzen getränkt sind. Dieses Katalysatorsystem wurde hauptsächlich von DALFSEN und WIBAUT[2] untersucht. Sie konnten zeigen, daß Quecksilber(II)chlorid allein im Dampfzustand oder als fester Kristall praktisch keine katalytische Wirkung hat, daß es aber auf Kieselgel niedergeschlagen eine beachtliche Wirkung besitzt (Tabelle 89).

Tabelle 89. *Einfluß des Trägers auf die katalytische Wirkung von Quecksilber(II)-chlorid bei der Reaktion* $C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$. (Nach DALFSEN und WIBAUT.)

Katalysator	Temperatur °C	Ausbeute in Prozent der Theorie
Silikagel	200	0,4
$HgCl_2$-Dampf*	190	0,8
$HgCl_2$-Dampf**	260	0,9
$HgCl_2$-Dampf	260	1,5
$HgCl_2$, Kristalle	100	0,5
$HgCl_2$, Kristalle	200	11,2
$HgCl_2$ auf Silikagel	195	97,5**

* Halbe Strömungsgeschwindigkeit der anderen Versuche.
** Mittelwert zweier Messungen.

Diese kann nicht einfach an der größeren Dispersität des Salzes auf dem Träger liegen, sondern hängt sicher mit Adsorptionsvorgängen zusammen, die die kondensierende Wirkung des $HgCl_2$ erhöhen. Es ist nämlich zu beachten, daß dieses Salz einen sehr tiefen Schmelzpunkt hat und deshalb starke Rekristallisationstendenz aufweist, sowie daß es bei seinem sehr hohen Dampfdruck von dem Gasstrom bei der Katalysentemperatur rasch weggeführt werden müßte. Nichtsdestoweniger werden diese Katalysatoren aus $HgCl_2$ und Kieselgel technisch verwendet und behalten ihre Wirksamkeit monatelang unverändert bei. Dies beweist scharf, daß das Quecksilbersalz nicht einfach niedergeschlagen, sondern am Träger fest adsorbiert ist[3].

Kurz nach der Herstellung ist die Wirksamkeit des Katalysators eher gering, sie steigt dann im Laufe des Gebrauchs auf einen maximalen Wert und bleibt auf diesem lange Zeit. Dies wurde von DALFSEN und WIBAUT[2] beobachtet und

[1] G. PARRAVANO: Research 2 (1949), 495.
[2] J. v. DALFSEN, J. P. WIBAUT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 (1934), 15, 489.
[3] Dessenungeachtet hat das auf Silikagel niedergeschlagene Quecksilberchlorid einen gewissen Dampfdruck und wird langsam von den durchströmenden Gasen aus dem Träger entfernt. Um die Betriebsdauer eines Kontaktofens zu verlängern, braucht man große Kontakträume, so daß, wenn auch nach irgendeiner Zeit an der Eintrittsseite des Gases das Quecksilberchlorid verlustig geht, der übrige Teil zur Beendigung der Reaktion ausreicht.

später von FIERZ-DAVID und ZOLLINGER[1] bestätigt. Die letztgenannten haben auch gefunden, daß die Wirkungszunahme nicht von der allmählichen Bildung einer feinen Kohleschicht abhängt, sondern von der Gegenwart geringer Feuchtigkeitsspuren, die den Kontakt vergiften und erst langsam durch den Gasstrom entfernt werden. Auch die Gegenwart anderer flüchtiger Lösungsmittel kann schädlich wirken. Bei der starken Adsorptionsfähigkeit des Silikagels für Wasser würde diese Tatsache ebenfalls bestätigen, daß das Quecksilberchlorid im adsorbierten Zustand vorliegen muß, um katalytisch wirksam zu sein. Denn nur wenn die letzten Wasserspuren entfernt sind, dann können die wirksamsten Adsorptionszentren, die es festgehalten hatten, frei werden, um weitere $HgCl_2$-Molekeln zu adsorbieren, und erst dann wird die katalytische Wirkung ihren Maximalwert erreichen.

Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Versuchen von PATAT und WEIDLICH[2] über die Kinetik der Vinylchlorid-Synthese mit $HgCl_2$ oder anderen Chloriden auf verschiedenen Trägern. Aus ihnen geht hervor, daß die verschiedene Wirksamkeit der verschiedenen Kontakte nicht auf Verschiedenheiten der Aktivierungsenergie beruht, sondern auf solchen des Häufigkeitsfaktors, d. h. der Zahl der aktiven Zentren.

Die beste Zusammensetzung dieses Katalysators soll nach BARTON und MUGDAN[3] bei etwa 10% Quecksilberchlorid liegen. Von verschiedenen der zitierten Autoren sind auch andere Salze erprobt worden: HgCl, $FeCl_3$, $CuCl_2$, CuCl, $NiCl_2$, $CdCl_2$, $PtCl_4$ usw., aber von allen gibt nur HgCl Katalysatoren, die so wirksam sind wie die mit $HgCl_2$, während die anderen viel schlechtere Ergebnisse liefern. Was aber den Träger anbelangt, so kann man mit zuweilen gleich gutem Erfolg das Silikagel durch Aktivkohle, Ton oder Aluminiumoxyd ersetzen[4]. BARTON und MUGDAN haben auch versucht, noch Verstärker zuzusetzen und haben z. B. mit Silbernitrat gewisse positive Erfolge gehabt.

Tabelle 90. *Addition von HCl an Propylen und Acetylen in Gegenwart von Metallchloriden auf Silikagel.* (Nach BROUWER und WIBAUT sowie WIBAUT und DALFSEN.)

Katalysator	C_3H_6 + HCl Ausbeute % bei 15÷20°	80°	C_2H_2 + HCl Ausbeute % bei 100° in CH_2=CHCl	CH_2=CHCl + HCl Ausbeute % bei 100° in $CH_3 . CHCl_2$
$CaCl_2$	—	91	—	—
$NiCl_2$	—	79	—	—
$ZnCl_2$	89	50	15	66
$HgCl_2$	—	85	95	11
$BiCl_3$	92	43	18	18
$FeCl_3$	80	66	3,7	13
$AlCl_3$	—	81	—	—

Nach CORBELLINI und AGLIARDI[5] soll auch Aktivkohle allein ohne $HgCl_2$ ein sehr guter Katalysator sein, der auch patentiert worden ist. Versuche von FIERZ-DAVID und ZOLLINGER[1] sowie von PATAT und WEIDLICH[2] scheinen aber

[1] H. E. FIERZ-DAVID, H. ZOLLINGER: Helv. chim. Acta **28** (1945), 1125.
[2] F. PATAT, P. WEIDLICH: Helv. chim. Acta **32** (1949), 783.
[3] D. H. R. BARTON, M. MUGDAN: J. Soc. chem. Ind. **69** (1950), 75.
[4] F. PATAT, P. WEIDLICH: Helv. chim. Acta **32** (1949), 783. — H. E. FIERZ-DAVID H. ZOLLINGER: Helv. chim. Acta **28** (1945), 1125.
[5] A. CORBELLINI, A. AGLIARDI: Private Mitteilung.

zu zeigen, daß seine Wirksamkeit viel schlechter ist als die der Kontakte $HgCl_2$-Silikagel. Höchstwahrscheinlich kann die Herstellungsweise der Aktivkohle und ihr Gehalt an kleinen Salzmengen von der Aktivierung her Einfluß auf die Wirksamkeit nehmen und den Grund für die Abweichungen zwischen den verschiedenen Forschern liefern.

Diese auf Silikagel adsorbierten Chloride dienen auch als Katalysatoren für die *Addition von Chlorwasserstoff* an Äthylenkohlenwasserstoffe[1], wie man in Tabelle 90 sieht. Für diese Reaktion scheint $HgCl_2$ nicht der beste Katalysator zu sein. Man sieht aber auch, daß es selektiv wirkt in dem Sinne, nur eine HCl-Molekel an Acetylen zu addieren.

D. Katalysatoren in kolloidaler Lösung.

Im folgenden Abschnitt sollen nur Katalysatoren betrachtet werden, die in kolloidaler Lösung benutzt werden. Ihre zwei Grundkennzeichen sind: ihre Teilchen sind äußerst klein, und ihre Koagulation wird durch verschiedene Schutzmechanismen verhindert: von dem einfachen Fall adsorbierter Ionen, die die Vereinigung der Teilchen zu größeren Aggregaten durch ihre Ladung verhindern (z. B. Bredigs kolloidale Metalle) über Zwischenfälle geht dies bis zu solchen Fällen, wo der Katalysator als mechanisch auf einer Mizelle eines stabileren Kolloids getragen betrachtet werden kann (z. B. Cassius-Purpur). Die beiden extremen Kategorien können auch verglichen werden mit verstärkten Katalysatoren bzw. Katalysatoren auf Trägern, wo der Verstärker bzw. der Träger die schon früher oft besprochene wichtige Funktion hat, die Vergrößerung der Körner bzw. Kristalle zu verhindern. Insbesondere die durch Ionen stabilisierten Katalysatoren können als oberflächenverstärkt angesehen werden.

Man kann solche Katalysatoren unter drei Gesichtspunkten betrachten: Größe der Katalysatorteilchen, Einfluß des Schutzkolloids oder der adsorbierten Ionen oder eventuellen Salzzusätze und endlich Einfluß des Verhältnisses zwischen Katalysatormenge und Schutzkolloid.

Der Einfluß der *Teilchengröße*, wenn auch nicht besonders beachtet, ist doch selbstverständlich, weil zu kleineren Teilchen größere Oberflächen und damit größere Zahlen der aktiven Zentren gehören. So hatten schon Paal und Gerum[2] eine deutliche Überlegenheit des kolloidalen Palladiums gegenüber Palladiumschwarz festgestellt. Levi hat dann die Größe von Edelmetallteilchen mit ihrer Herstellungsart[3] und ihrer katalytischen Wirksamkeit[4] in Beziehung gesetzt (s. Tabelle 3, S. 428).

Eingehender studiert wurde demgegenüber der Einfluß des benutzten *Schutzkolloids*. Die verstärkende Wirkung der Kolloide beschränkt sich nicht auf kolloidal gelöste Katalysatoren, sondern gilt auch noch für niedergeschlagene. Hier ist an Versuche von Marie und Jaquet[5] über die katalytische Wirkung elektrolytischer Kupferniederschläge bei der Knallgasreaktion zu erinnern. Wenn man dem Elektrolytbad außer Kupfersulfat noch etwas Gelatine zusetzt, so hat der erhaltene Niederschlag eine viel größere katalytische Wirkung als der aus gelatinefreiem Bad gewonnene. Die Gelatine erzeugt und erhält durch ihre feine Verteilung im Kupfer eine hohe Kristalldispersität des Niederschlags.

---

[1] L. G. Brouwer, J. P. Wibaut: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934), 1001. — J. P. Wibaut, J. v. Dalfsen: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** (1932), 636.
[2] C. Paal, J. Gerum: Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908), 2273.
[3] G. R. Levi, R. Haardt: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. **3** (1926), (6) 91, 215.
[4] G. R. Levi, R. Haardt: Gazz. chim. ital. **56** (1926), 424.
[5] C. Marie, P. Jaquet: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **187** (1928), 41.

Der größte Teil der Autoren, die mit Katalysatoren mit Schutzkolloid gearbeitet haben, hat sich auf eine bestimmte Art von Kolloiden festgelegt, die aus dem einen oder anderen Grunde vorgezogen wurden. Andererseits sind die Ergebnisse der verschiedenen Autoren auch wegen der verschiedenen Versuchsbedingungen selten miteinander vergleichbar.

So hat für die Edelmetalle Platin und Palladium ihr erster Benutzer Paal[1] Natriumlysalbinat und -protalbinat als Schutzkolloid benutzt, später hat Skita[2] Gummiarabikum vorgezogen; Kelber und Schwarz[3] haben Gluten in Eisessig verwandt, Bourguel[4] Stärke.

Andere[5] haben auch mit Gelatine, Eialbumin, Dextrin und Saccharose gearbeitet. Gutbier und Weithase[6] verwandten auch anorganische Kolloide (Pd auf dem Hydrat von TiO_2). Endlich haben neuerdings Nord und Mitarbeiter[7] mit bestem Erfolg Hochpolymere verwendet (Polyvinylalkohol, Polymere der Methacrylsäure und ihrer Ester, des Vinylacetats und Acetale des Polyvinylalkohols).

Die Bevorzugung des einen oder anderen Schutzkolloids durch diese Autoren liegt nicht allein an der höheren Wirksamkeit der so hergestellten Katalysatoren, sondern auch an der Leichtigkeit der Kontaktherstellung, der Lebensdauer und der Widerstandsfähigkeit gegenüber den bei der Reaktion auftretenden Stoffen. Die Tatsache, daß man im Laufe der Zeit von komplizierteren Schutzkolloiden zu einfacheren übergegangen ist, kann auch an einer Verbesserung der Technik bei Herstellung und Verwendung dieser Katalysatoren liegen.

Verschiedene Verfasser haben auch eine Gegenüberstellung der verschiedenen Schutzkolloide gemacht. Aus einer russischen Arbeit[8] scheint hervorzugehen, daß der Zusatz der Schutzkolloide Protalbinat, Gummiarabikum, Traganth, Stärke, Agaragar, Kasein ziemlich wenig Einfluß auf die Wirksamkeit des Katalysators (Pt oder Pd) habe; jedoch hatten schon früher andere Forscher deutliche Unterschiede gefunden.

Die Wirkung des Schutzkolloids ist eine doppelte: es begünstigt die Dispergierung des Katalysators und damit die Feinheit seiner Körner und es verhindert durch seine Adsorption an diesen die Berührung mit den reagierenden Stoffen bei der Katalyse. Während nämlich der Zusatz dieser Kolloide den kolloidalen Katalysator selbst gegen die Koagulation stabilisiert, bedeutet das, wie von verschiedener Seite[9] gezeigt wurde, dennoch eine Verminderung der katalytischen Wirkung. Da die beiden erwähnten Faktoren einander entgegengesetzt wirken, so ist es klar, daß man schwer ein absolutes Urteil hinsichtlich des besten Schutz-

---

[1] C. Paal, C. Amberger: Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905), 1406, 2414. — C. Paal, J. Gerum: Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 2209. — C. Paal, K. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908), 2282.

[2] A. Skita: Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909), 1627; **45** (1912), 3312.

[3] C. Kelber, A. Schwarz: Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912), 1946.

[4] M. Bourguel: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **180** (1925), 1735; Bull. Soc. chim. France **41** (1927), 1443, 1475.

[5] J. Groh: Z. physik. Chem. 88 (1914), 414. — T. Iredale: J. chem. Soc. (London) **119** (1921), 109; **121** (1922), 1536.

[6] A. Gutbier, H. Weithase: Z. anorg. allg. Chem. **169** (1928), 264.

[7] L. D. Rampino, F. F. Nord: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2745, 3268. — K. E. Kavenagh, F. F. Nord: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 2121.

[8] J. S. Salkind, M. N. Wischujakow, L. N. Morew: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **3** (1933), 91.

[9] A. de Gregorio Rocasolano: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **173** (1921), 41, 234; Nachr. K. Ges. Wiss., Göttingen **1924**, 177. — J. Groh: Z. physik. Chem. 88 (1914), 414. — E. K. Rideal: J. Amer. chem. Soc. **42** (1920), 749. — T. Iredale: J. chem. Soc. (London) **119** (1921), 109; **121** (1922), 1536. — F. Diaz Anizzeche: An. Real Soc. españ. Física Quím. **25** (1927), 411.

kolloids abgeben kann. IREDALE[1] konnte bei der Spaltung von Hydroperoxyd beobachten, daß ein kolloider Zusatz, je wirksamer er als Schutzkolloid ist, also je kleiner die zur Stabilisierung des Katalysators erforderliche Menge ist, eine desto geringere Hemmung ausübt. Der Verfasser gibt folgende Reihe abnehmender Hemmung: Gelatine und Gluten, Eialbumin, Gummiarabikum, Saccharose. Er findet völlige Parallelität zwischen der hemmenden Wirkung (bestimmt aus der geringsten Menge, die noch eine merkbare Verzögerung der Katalyse ergibt) und der Goldzahl des Schutzkolloids (Tabelle 91).

Tabelle 91. *Beziehung zwischen Hemmwirkung und Goldzahl von Schutzkolloiden.* (Nach IREDALE.)
(Werte für Gelatine zu 100 gesetzt.)

Kolloid	Hemmwirkung	Goldzahl
Gelatine	100	100
Eialbumin	20	20
Dextrin	1,0	0,66
Stärke	0,33	0,40

RIDEAL und TAYLOR[2] bemerken jedoch, daß man, obgleich Gummiarabikum und Lysalbinsäure gleiche Goldzahl haben, mit Gummiarabikum bessere Platin- oder Palladiumkatalysatoren erhält (vielleicht weil weniger Gift zugegen ist). BOURGUEL[3] findet ferner, daß Reisstärke oder sonstige Samenstärke nicht die gleiche Schutzwirkung zeigt wie Kartoffel- oder Getreidestärke. Und kürzlich haben RAMPINO und Mitarbeiter[4] bei Versuchen mit Vinylpolymeren als Schutzkolloiden gefunden, daß die Wirksamkeit des Katalysators bei zunehmendem Molekulargewicht des Polymeren zuerst zunimmt und dann wieder fällt. Übrigens muß man immer daran denken, daß auch adsorbierte Fremdstoffe auf die Schutzwirkung der zugesetzten Kolloide von Einfluß sein oder auch den Katalysator vergiften können.

Besonders deutlich ist dieser Einfluß bei Katalysatoren ohne Schutzkolloid. So machten HEAT und WELTON[5] Versuche über die Einwirkung verschiedener Salze [NaCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$, $ThCl_4$, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$] auf die katalytische Wirkung in der Zersetzung des H_2O_2 und die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Platinsolen. Sie beobachteten, daß beide Eigenschaften praktisch parallel laufen, ein deutliches Zeichen für einen einfachen Einfluß der adsorbierten Kationen und ihrer Ladung auf die katalytische Wirksamkeit. Unter den Anionen hat Cl^-, das das Hydroxylion in der Hexahydroplatinsäure und deshalb auch in der adsorbierten Ionenhülle der Kolloidteilchen ersetzen kann, einen merklichen herabsetzenden Einfluß auf die Wirksamkeit des Katalysators. NO_3^--Ionen, die aus sterischen Gründen die Ionen OH^- nicht ersetzen können, sind praktisch ohne Wirkung. Nach den Verfassern soll dies die schon von PENNYCUICK[6] ausgesprochene Hypo-

[1] T. IREDALE: J. chem. Soc. (London) **119** (1921), 109; **121** (1922), 1536.
[2] E. K. RIDEAL, H. S. TAYLOR: Catalysis in Theory and Practice, S. 245. London, 1926.
[3] M. BOURGUEL: Bull. Soc. chim. France **43** (1928), 231.
[4] L. D. RAMPINO, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2745, 3268. — K. E. KAVENAGH, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 2121.
[5] M. H. HEAT, F. H. WELTON: J. physic. Chem. **37** (1933), 977.
[6] S. W. PENNYCUICK: J. Amer. chem. Soc. **42** (1930), 4621.

these bestätigen, wonach die Katalyse der Wasserstoffperoxydspaltung von der Möglichkeit einer Koordination von Hydroxylgruppen um die oberflächlichen Platinatome abhängt.

OLIVIERI-MANDALÁ[1] findet, daß auch die Ionen N_3^- der Stickstoffwasserstoffsäure oder ihrer Salze NH_4N_3, NaN_3, LiN_3, KN_3 eine hemmende Wirkung auf kollodiales Platin (nach BREDIG) ausüben, während Eisenazid $Fe(N_3)_3$ beschleunigend wirkt, weil das Fe^{+++}-Ion eine eigene katalytische Aktivität hat, die viel stärker ist als die auf Pt negative Wirkung des N_3^--Ions.

Was den dritten Punkt, nämlich den Einfluß des *Mengenverhältnisses* Katalysator: Schutzkolloid betrifft, so zeigen Versuche von GROH[2], daß bei einer Abnahme des Gehalts an Schutzkolloid die Wirksamkeit des Katalysators zunimmt (Tabelle 92).

Tabelle 92. *Wirksamkeit von kolloidalen Platinkatalysatoren bei der Wasserstoffperoxydspaltung in Anwesenheit verschiedener Schutzkolloide.* (Nach GROH.)

Schutzkolloid	Zeit für 50%ige Zersetzung (Min.) mit folgenden Mengen Schutzkolloid				
	ohne	0,1%	0,01%	0,001%	0,0001%
ohne	20	—	—	—	—
Gelatine	—	265	150	103	71
Gummiarabikum .	—	86	39	21	—
Dextrin	—	66	28	23	—

Doch muß es auch hier ein Optimum zwischen zwei entgegenwirkenden Faktoren geben: einerseits der Tatsache, daß der Katalysator mit ungenügenden Mengen von Schutzkolloid weniger stabil ist, und andererseits der Möglichkeit, daß eine allzu große Menge von Kolloid den Katalysator abdecken und so seine Wirkung vermindern kann.

RIDEAL[3] findet so bei der Hydrierung von Phenylpropiolsäure mit kolloidem Platin, daß kleine Mengen von Schutzkolloid (Gummiarabikum) die Wirksamkeit steigern, größere sie vermindern. Das Maximum entspricht offenbar einem solchen Optimum zwischen Dispergierung und Abdeckung des Palladiums durch das Schutzkolloid. Das Ergebnis von RIDEAL wurde durch Versuche von RAMPINO und NORD[4] an Katalysatoren mit Vinylpolymeren als Schutzkolloid bestätigt. Sie fanden ein Wirksamkeitsmaximum bei der Zusammensetzung 250 mg Polyvinylalkohol auf 100 mg Palladium bzw. 100 mg Polyvinylalkohol auf 10 mg Platin.

Weiterhin ist im Auge zu behalten, daß die minimal anzuwendende Schutzkolloidmenge sich auch nach dem Medium richten muß, in dem die zu katalysierende Reaktion durchgeführt wird, sowie nach den Reaktionsteilnehmern selbst, die je nach ihrem Charakter als mehr oder weniger starke Elektrolyte größeren oder geringeren Einfluß auf die Koagulation haben können; ferner können auch andere adsorbierte Ionen andere Effekte auslösen. So findet ROCASOLANO[5] bei der Wasserstoffperoxydzersetzung mit kolloidem Platin mit Na-

[1] E. OLIVIERI-MANDALÁ: Gazz. chim. ital. **59** (1929), 699.
[2] J. GROH: Z. physik. Chem. **88** (1914), 414.
[3] E. K. RIDEAL: J. Amer. chem. Soc. **42** (1920), 749.
[4] L. D. RAMPINO, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2745, 3268.
[5] A. DE GREGORIO ROCASOLANO: Siehe Fußnote 9, S. 720.

triumprotalbinat, im Gegensatz zu den Hydrierungsversuchen von RIDEAL, daß die Wirkung bei zunehmendem Gehalt an Schutzkolloid zuerst ab- und später zunimmt. Dies kommt jedoch, wie er selbst bemerkt, daher, daß Natriumprotalbinat infolge seiner Hydrolyse OH^--Ionen in die Lösung schickt, die selbst eine katalytische Wirkung haben und dann von einem gewissen Punkte an bei zunehmender Konzentration durch ihren positiven Effekt den negativen des Kolloids kompensieren und überkompensieren.

1. Metallische Katalysatoren.

An erster Stelle unter den untersuchten und verwendeten kollodialen Katalysatoren stehen hinsichtlich Zahl der Versuche und Wichtigkeit der Anwendung die Metall-Katalysatoren, vor allem die Edelmetalle. Dargestellt werden sie nach den normalen Darstellungsmethoden für kolloidale Lösungen: Reduktion verdünnter Salzlösungen mit organischen Mitteln (Formaldehyd; Hydrazin, Oxalsäure) in Anwesenheit von Schutzkolloiden; Fällung kolloidaler Hydroxyde in Anwesenheit von Schutzkolloiden und nachfolgende Reduktion mit organischen Mitteln oder auch anorganischen Reagenzien (zweiwertiges Vanadium, Wasserstoff usw.)[1]; endlich elektrische Darstellung nach BREDIG und nachfolgender Zusatz von Schutzkolloid.

BREDIG selbst[2] hat das nach seiner Methode gewonnene Platin und Palladium schon bei der Wasserstoffperoxyd-Katalyse erprobt.

Eine interessante Methode hat SKITA[3] für Palladium ausgearbeitet, indem er einen Wasserstoffstrom durch eine Lösung von $PdCl_2$ und Gummiarabikum schickt. Beim Platin gelingt die Reduktion des Chlorids zum Metall mit Wasserstoff nicht oder doch nur, wenn man (Impfmethode) Spuren von Platin oder Palladium in kolloidem Zustand hinzufügt, die als Keime oder als Reduktionskatalysatoren wirken.

Man benutzt diese Katalysatoren hauptsächlich für Hydrierungen oder Reduktionen in der organischen Chemie, und zwar werden vor allem Pt und Pd, aber auch Os, Ir[4] und Rh[5] benutzt. Der wirksamste Katalysator scheint Palladium zu sein, wenn auch Vergleichsversuche von PAAL und SCHWARZ[6] zeigen, daß bei gleichen atomaren Mengen von Pt und Pd auch gleiche Wirksamkeit resultiert.

RIDEAL[7] hat auch versucht, durch gleichzeitige Fällung kolloidale Platin-Palladium-Legierungen zu erhalten. Tatsächlich ist eine gleichteilige Mischung beider Metalle wirksamer als die reinen Metalle (Tabelle 93).

---

[1] L. D. RAMPINO, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 429. — L. HERNANDEZ, F. F. NORD: Experientia (Basel) **3** (1947), 489; J. Colloid Sci. **3** (1948), 363, 377.

[2] G. BREDIG, R. MÜLLER: Z. physik. Chem. **31** (1899), 258. — G. BREDIG, K. IKEDA: Z. physik. Chem. **37** (1901), 1. — G. BREDIG, W. REINDERS: Z. physik. Chem. **37** (1901), 323. — G. BREDIG, M. FORTNER: Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904), 728.

[3] A. SKITA: Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909), 1627. — A. SKITA, H. H. FRANCK: Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911), 2862. — A. SKITA, W. M. MEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912), 3579.

[4] C. PAAL, C. AMBERGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 2201. — C. PAAL, J. GERUM: Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 2209. — W. NORMANN, F. SCHICK: Seifensieder-Ztg. **1914**, 111; Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **252** (1914), 208.

[5] G. KAHL, E. BIESALSKY: Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 88. — C. ZENGHELIS, C. STATHIS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206** (1938), 682.

[6] C. PAAL, A. SCHWARZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **48** (1915), 994.

[7] E. K. RIDEAL: Trans. Faraday Soc. **19** (1923), 1.

Besonders interessant sind ferner die von NORD und Mitarbeitern[1] studierten Katalysatoren mit Vinylpolymeren. Sie sollen wirksamer sein als die mit anderen Schutzkolloiden hergestellten. Bei der Reaktion $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ war z. B. ein Katalysator aus Palladium auf Polyvinylalkohol fünfmal wirk-

Tabelle 93. *Hydrierung von Natriumphenylpropiolat mit kolloidalen Pt-Pd-Katalysatoren.* (Nach RIDEAL.)

Zusammensetzung des Katalysators		Zeit für 50 % Hydrierung (min)
Pt	Pd	
10	0	7
5	5	5
1	9	11
0,2	9,8	7
0,1	9,9	12
0,01	9,99	30
0	10	39

samer als einer auf Gummiarabikum, obgleich der letztere 30mal mehr Palladium enthielt. Je nach dem Schutzkolloid kann man auch (mit Polyvinylalkohol) in wässeriger Lösung oder (mit Polyacrylsäuremethylester oder Polymethylmethacrylsäure) in organischen Lösungsmitteln arbeiten.

NORD hat nach dieser Methode verschiedene Katalysatoren hergestellt: Platin und Palladium[2], Rhodium[3] und Iridium[4]. Dabei hat er gewisse Unterschiede im Verhalten und in der Wirksamkeit der verschiedenen Metalle gefunden. Zum Beispiel werden mit Palladium Nitrobenzol und seine Paraderivate mit gleicher Geschwindigkeit hydriert, mit Rhodium aber variierte die Geschwindigkeit je nach dem Parasubstituenten. Beim Palladium ist die Hydriergeschwindigkeit unabhängig vom p_H, beim Rhodium variiert sie je nach der sauren oder basischen Reaktion des Mediums. Rhodium soll auch noch eine dehydrierende Wirkung haben, besonders wenn es mit etwas Thiophen vergiftet ist. Andere Autoren[5] haben beobachtet, daß kolloidales Palladium sich dadurch auszeichnet, Acetylen zu Äthylenbindungen selektiv zu hydrieren, während die weitere Hydrierung zu einfachen Bindungen mit großer Schwierigkeit verläuft; dies ist für Palladium auch in nichtkolloidalen Kontakten charakteristisch (S. 661). Man hat kolloidales Palladium auch zur Analyse wasserstoffhaltiger Gasgemische herangezogen[6].

[1] L. D. RAMPINO, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 429. — K. E. KAVENAGH, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **65** (1943), 2121. — L. HERNANDEZ, F. F. NORD: Experientia (Basel) **3** (1947), 489; J. Colloid Sci. **3** (1948), 363, 377. — W. P. DUNWORTH, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 4197. — L. D. RAMPINO, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2745, 3268.

[2] L. D. RAMPINO, P. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 2745, 3268; **65** (1943), 429.

[3] L. HERNANDEZ, F. F. NORD: Experientia (Basel) **3** (1947), 489; J. Colloid Sci. **3** (1948), 363, 377.

[4] W. P. DUNWORTH, F. F. NORD: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950), 4197.

[5] C. PAAL, W. HARTMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909), 3930. — C. PAAL, C. HOHENEGGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **48** (1915), 275. — J. S. SALKIND, M. V. WISCHNIAKOW, L. H. MOREW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **3** (1933), 91. — M. BOURGUEL, V. GREDY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184** (1929), 757, 909, 1083. — M. BOURGUEL, V. GREDY, H. ROUBACH: Bull. Soc. chim. France **49** (1931), 897.

[6] C. PAAL, W. HARTMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910), 243. — O. BRUNCK: Chemiker-Ztg. **34** (1910), 1313, 1331. — R. BELCHER, C. E. SPOONER: Fuel **18** (1939), 164. — E. BIESALSKY, W. V. KOWALSKI, A. WACKER: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 1698.

Außer den Edelmetallen der achten Gruppe sind auch noch andere Metalle in kolloidaler Form studiert worden, unter ihnen Silber und Gold bei der katalytischen Oxydation von Pyrogallol[1] oder bei der Spaltung von Hydroperoxyd[2]. Ihre Wirksamkeit ist jedoch geringer als die des kolloidalen Platins.

Andere, nicht edle Metalle können offenbar nicht in kolloidaler Form verwendet werden, wenigstens nicht als Hydrosole, weil sie rasch in Hydroxyde übergehen. Jedoch hat man durch die Verwendung von Nickel als Alkosol bei der Fetthärtung[3] ausgezeichnete Ergebnisse erzielt, die denen mit Nickel auf Kieselgur klar überlegen sind. So genügen 0,001% Nickel einer Teilchengröße zwischen 1/10000 und 1/50000 mm, um Mohnöl mit ausreichender Geschwindigkeit zu hydrieren. Allerdings scheint dieser Katalysator seine Wirksamkeit ziemlich rasch zu verlieren[4] und außerdem ist eine Trennung vom Öl nach der Operation schwierig. LEIMDÖRFER[3] will gute Ergebnisse mit Oleosolen von Pt, Au, Ag, Cr, Al und Fe erhalten haben. Einzelheiten über die Herstellungsmethode für diese Oleosole jedoch fehlen.

2. Andere kolloidale Katalysatoren.

An sonstigen als kolloidale Katalysatoren verwendeten Stoffen gibt es einige Oxyde und Hydroxyde. So wird Vanadiumoxyd, Molybdänoxyd und Wolframoxyd bei der Oxydation organischer Stoffe mit Hydroperoxyd[5] sowie Ceroxyd[6] bei der Oxydation von Zuckern mit Luft benutzt, ferner auch Eisenhydroxyd in kolloidaler Form bei der Spaltung von Hydroperoxyd[7].

SKITA und MEYER[8] haben auch die kolloidalen Hydroxyde von Platin und Palladium durch Kochen einer Lösung der Chloride mit etwas Gummiarabikum und mit Soda erhalten. Während des Gebrauchs als Hydrierkatalysatoren werden diese jedoch leicht zu Metallen reduziert.

ANDRIKIDES[9] hat kolloidale Lösungen der Hydroxyde von Platinmetallen durch Peptisation mit Fetten, Gelatine, Pektin usw. erhalten. Sie sind für katalytische Oxydationen und Reduktionen geeignet.

Endlich hat man auch kolloidales Phosphorpentoxyd zu benutzen versucht, das durch ein Peptisationsmittel und ein Schutzkolloid erhalten wird[10]. Die Anwendung liegt in der Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Olefine an der Stelle von Aluminiumchlorid, wobei als Schutzkolloid Ruß und als Peptisationsmittel Kresole dienen.

IV. Mehrkatalysatorenkontakte.

Als Mehrkatalysatorenkontakte betrachten wir Kontakte aus der Mischung von zwei oder mehr Stoffen mit verschiedener spezifischer katalytischer Wirkung, deren jeder bei der betrachteten, meist aus mehreren aufeinanderfolgenden

---

[1] J. SHIBATA, K. JAMASAKI: Bull. chem. Soc. Japan **10** (1935), 139.
[2] A. SALECKI, G. JERKE: Roczniki Chem. **7** (1927), 1. — E. WIEGEL: Z. physik. Chem., Abt. A **143** (1929), 81.
[3] J. LEIMDÖRFER: Seifensieder-Ztg. **58** (1931), 807.
[4] H. I. WATERMANN, C. V. VLODROP: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937), 521.
[5] J. C. GHOSH, B. C. KAR: J. Indian chem. Soc. **11** (1934), 485; **14** (1937), 249. — B. C. KAR: J. Indian chem Soc. **14** (1937), 291.
[6] J. C. GHOSH, R. C. RAKSHIT: J. Indian chem. Soc. **12** (1935), 367.
[7] R. J. KEPFLER, J. H. WALTON: J. physic. Chem. **35** (1931), 557.
[8] A. SKITA, W. A. MEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912), 3579.
[9] A. ANDRIKIDES: Praktika Akad. Athenon **12** (1937), 30.
[10] B. W. MALISHEW: J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 883.

Stufen bestehenden chemischen Reaktion seine eigene grundsätzlich wichtige Wirksamkeit entfaltet. Als Mehrkatalysatorenkontakte werden nicht betrachtet Mischkontakte, die aus mehreren Katalysatoren bestehen, die dieselbe spezifische Wirkung ausüben (Wechselverstärker oder Katalysatoren mit aktivem Träger).

Die Mehrkatalysatorenkontakte sind also zu unterscheiden von den Mehrstoffkatalysatoren auch der MITTASCHschen Definition, da diese irgendwelche Mischkontakte sein können, deren Komponenten dieselbe spezifische katalytische Wirkung haben können, oder deren einer für sich überhaupt keine spezifische Wirkung für die betrachtete Reaktion zu haben braucht.

Die bedeutende praktische Wichtigkeit der Mehrkatalysatorenkontakte liegt darin, daß sie die technische Realisierung von Reaktionen gestatten, die sonst in einer einheitlichen Phase nicht durchführbar sind, und daß sie in manchen Fällen auch anderweitig undurchführbare Reaktionen erst ermöglichen (z. B. Butadien aus Alkohol).

In Wirklichkeit können in den Mehrkatalysatorenkontakten Verstärkerwirkungen fehlen, und dann hat man es mit einer einfachen physikalischen Mischung von zwei unabhängig arbeitenden Katalysatoren zu tun. Viel interessanter sind aber die Fälle, wo eine Komponente oder beide als Katalysator und auch als Verstärker der anderen Komponente wirkt. Man kann sogar aussagen, daß im allgemeinsten Falle jede Komponente mit irgendeinem Verstärker verstärkt (oder auf irgendeinem Träger aufgetragen) sein kann, und daß in Einzelfällen dieser Verstärker (Träger) für die verschiedenen Komponenten derselbe sein und sogar eine der Komponenten selbst sein kann.

Außer der Bedeutung der Oberflächenwirkung und der Sinterungsverhinderung, die bei allen Katalysatoren auftreten können, die wir schon früher durch Beispiele belegt haben und die besondere Herstellungsmethoden erfordern, spielt für die Mehrkatalysatorenkontakte eine außerordentlich große Rolle die Herstellung einer *innigen Mischung* der beiden Katalysatoren. Nur dann können die verschiedenen Reaktionen gleichzeitig oder unmittelbar hintereinander verwirklicht werden, was in gewissen Fällen nötig ist, um bestimmte Additions- oder Kondensationsprodukte zu erhalten. Manchmal hat nämlich die Anwendung von Mehrkatalysatorenkontakten nicht nur den praktischen Zweck, eine Reihe von Folgereaktionen für ein gewünschtes Produkt in einer Apparateeinheit durchzuführen; manchmal (z. B. bei der Gewinnung von Butadien aus Äthanol mit Kieselsäure-Magnesia) bildet sich das Endprodukt über wenig stabile Zwischenstoffe von kürzester Lebensdauer, so daß die gleichzeitige Anwesenheit der verschiedenen Katalysatoren notwendig ist, damit diese Zwischenstoffe sich im gewünschten Sinne bilden und weiter umwandeln können.

Unter gewissen Bedingungen kann ein Katalysator ein einfacher verstärkter Kontakt, unter anderen ein Mehrkatalysatorenkontakt werden. So haben wir schon den Katalysator aus Nickel auf Tonerde oder aus mit Tonerde verstärktem Nickel kennengelernt. Beide Stoffe, Nickel und Tonerde, sind Katalysatoren, jedoch der eine für Hydrierung oder Dehydrierung, der andere für Dehydratisierung. Wenn ein solcher Kontakt nur zum Hydrieren oder Dehydrieren verwendet wird, wie in dem seinerzeit (S. 549 und 694) betrachteten Falle, so äußert sich die Wirkung der Tonerde nur als die eines Verstärkers oder Trägers und nicht eines Katalysators. Wenn derselbe Kontakt aber für eine gleichzeitige Dehydratisierung und z. B. Dehydrierung (im praktischen Falle z. B. von Cyclohexanol zu Benzol, siehe MASSINA[1]) eingesetzt wird, so ist er nicht mehr einfach ein verstärkter oder

[1] M. P. MASSINA: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 7 (1937), 2128.

aufgetragener Kontakt, sondern er wird ein wirklicher Zweikatalysatorenkontakt. Auch in diesem bleibt noch die verstärkende Wirkung der Tonerde auf das Nickel erhalten, aber ihr überlagert sich jetzt die katalytische Zusammenarbeit beider Stoffe.

Wie wir schon im ersten Kapitel (S. 418) sahen, wurde die Anwendung solcher Katalysatoren schon von IPATIEFF studiert, um in einer einzigen Phase den Übergang von Phenol zu Cyclohexan und von Kampfer zu Isokamphan[1] zu erzwingen:

$$C_6H_5OH + 4H_2 = C_6H_{12} + H_2O$$
$$C_{10}H_{16}O + 2H_2 = C_{10}H_{18} + H_2O.$$

Man kann eine Einteilung der Mehrkatalysatorenkontakte nicht von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus vornehmen, und wir werden uns darauf beschränken, die einzelnen Fälle zu untersuchen, die jeder einzelnen der komplexen Reaktionen entsprechen, die man mit ihnen durchführen kann.

Die wichtigsten praktischen Fälle, die unter unsere Definition fallen (die theoretischen Fälle sind zahlreicher), sind bei Beschränkung auf praktisch verwendbare und deshalb hinreichend untersuchte, die folgenden:

a) hydrierende (oder dehydrierende) und krackende (oder polymerisierende) Katalysatoren für die hydrierende Krackung von Ölen (Hydrierbenzin) oder die hydrierende Polymerisierung von Olefinen (Hydropolymerisation nach IPATIEFF),

b) dehydrierende und kondensierende bzw. dehydratisierende Katalysatoren zur Erzeugung von Dienen aus Alkoholen (synthetischer Kautschuk aus Alkohol),

c) Kohlendioxyd abspaltende und dehydrierende bzw. oxydierende Katalysatoren für die Synthese von Ketonen aus Alkoholen oder Aldehyden,

d) hydrierende und kondensierende Katalysatoren für die Synthese höherer Alkohole aus Wassergas.

a) Hydrierende (oder dehydrierende) und polymerisierende (oder depolymerisierende) Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese.

Die Kohlenwasserstoffsynthese ist ein sehr verwickeltes Gebiet, das vor allem im Hinblick auf die technische Durchführung für die Veredlung von Erdölprodukten untersucht worden ist: es handelt sich um die Hydrierung schwerer Öle, den Hydroforming-Prozeß, die hydrierende Polymerisation der Olefine usw. Das Studium der Katalysatormischungen hierfür ist jedoch nicht einfach, vor allem wegen der Vielfalt der Reaktionsprodukte und der Schwierigkeit in der Ausdeutung der Versuchsergebnisse. Selbst wenn man von reinen Kohlenwasserstoffen ausgeht, so kann man doch wegen Polymerisationen und Depolymerisationen sehr verwickelte und schwer analysierbare Mischungen erhalten. Auch ist der Verlauf der Reaktion meist von der Überlagerung kinetischer und thermodynamischer Faktoren beherrscht, und deshalb bietet auch das Studium vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus viele Deutungsschwierigkeiten und bringt nicht leicht Licht in die Probleme.

Jedoch sind die veröffentlichten einschlägigen Arbeiten relativ wenige; sie beschränken sich größtenteils auf eine Beschreibung der Versuchsergebnisse und verweilen dabei hauptsächlich bei der praktischen Kennzeichnung der Produkte. Unter den ersten Arbeiten dieser Art finden sich die von IPATIEFF,

[1] W. IPATIEFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912), 3205.

von Komarewsky und von Balay[1], die alle mit Olefinen (Äthylen, Isobuten und Amylen) gearbeitet haben. Einige andere[2] haben auch Acetylen untersucht.

Normalerweise bestehen die benutzten Katalysatoren aus Nickel und Phosphorsäure oder auch Nickel und Zinkchlorid; es handelt sich also um Katalysatoren von spezifischer Wirkung, die wir als klassisch bezeichnen können (Metalle als dehydrierende oder hydrierende Agenzien, Säuren oder anorganische Halogenide als polymerisierende und isomerisierende Agenzien). Kürzlich haben jedoch Bloch und Schaad[3] mit spezifischen Katalysatoren gearbeitet, die erst in letzter Zeit in Gebrauch gekommen sind und für die moderne Erdöltechnik charakteristisch sind: die Mischung Cr_2O_3-Al_2O_3 (1 : 9) für die Dehydrierung und SiO_2-Al_2O_3-ThO_2 (20 : 1 : 0,1) für die Isomerisierung. Mit einer Mischung gleicher Teile dieser Katalysatoren wurde die Überführung von n-Butan in Isobutylen versucht. Die Ausbeuten sind allerdings nicht glänzend. Interessant ist, daß ein durch einfaches Mischen der beiden Katalysatoren erhaltener Kontakt sich als wirksamer erwies als ein anderer, bei dem die beiden Katalysatoren lange Zeit verrieben und dann angeteigt worden waren. Nach den Verfassern soll dies vielleicht daher kommen, daß die isomerisierende Wirkung des einen Katalysators durch einen zu innigen Kontakt mit dem dehydrierenden paralysiert wird.

Endlich gehören hierher auch die Katalysatoren der Fischer-Tropsch-Benzinsynthese (S. 676), wenn sie auch gewöhnlich nicht unter dem Begriff Mehrkatalysatorenkontakte betrachtet worden sind. Sie enthalten ja neben reinen Hydrierkatalysatoren (Kobalt, Nickel) polymerisierende Komponenten, wie Thoriumoxyd und Kieselgur. Man vergleiche hierüber die Versuche von Riess, Lister, Smith und Komarewsky[4] (S. 558).

b) Dehydrierende, kondensierende und dehydratisierende Katalysatoren für die Dien-Synthese.

Der Fall einer Dehydrierung und gleichzeitigen Wasserabspaltung hat große praktische Bedeutung für die Darstellung von Dienen und hauptsächlich von Butadien, dem Rohstoff für synthetischen Kautschuk.

Einige Vorversuche, ausgehend vom Butanol, wurden von Komarewsky und Stringer[5] gemacht, die mit einer Mischung von Tonerde (zur Wasserabspaltung) und Chromoxyd (zur Dehydrierung) arbeiteten, jedoch mit mageren Ergebnissen. Viel interessanter ist die Darstellung aus Äthylalkohol, die zum erstenmal von russischen Autoren (Lebedew und seine Schule) studiert und verwirklicht wurde. Sie hat in ihrem Ursprungsland zu wichtigen technischen Anlagen geführt und wurde später auch in Polen, Italien und Amerika studiert und angewandt.

Schon Ostromysslenski[6] hatte gefunden, daß man aus einer Mischung von Alkohol und Acetaldehyd mit Katalysatoren auf Tonerdebasis Butadien

---

[1] V. N. Ipatieff, V. I. Komarewsky: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 720; Ind. Engng. Chem. **29** (1937), 958. — V. I. Komarewsky, N. Balay: Ind. Engng. Chem. **30** (1938), 1051.

[2] A. D. Petrow, L. I. Antsus: Bull. Acad. Sci. URSS **1940**, 271; J. physic. Chem. URSS **14** (1940), 1308.

[3] H. S. Bloch, R. E. Schaad: Ind. Engng. Chem. **38** (1946), 144.

[4] C. H. Riess, F. Lister, L. G. Smith, V. I. Komarewsky: Ind. Engng. Chem. **40** (1948), 718.

[5] V. I. Komarewsky, J. T. Stringer: J. Amer. chem. Soc. **63** (1921), 921.

[6] I. Ostromysslenski, S. Kilbasinski: J. russ. physik.-chem. Ges. **46** (1914), 123; **47** (1915), 1509. — I. Ostromysslenski, P. Rabinowitsch: J. russ. physik.-chem. Ges. **47** (1915), 1507. — I. Ostromysslenski: J. russ. physik-chem. Ges. **47** (1915), 1472, 1494.

machen kann. Die Reaktion geht aber besser, wenn außer Al_2O_3 auch basische Sulfate und kleine Mengen von Alkali als Kondensationsmittel zugegen sind, wie RIGAMONTI[1] gefunden hat. Noch höhere Ausbeuten erhält man jedoch, wenn man den Katalysator mit Chromoxyd verstärkt, wie wir schon auf S. 528 sahen.

LEBEDEW dachte daran, den Acetaldehyd in situ auf dem Katalysator durch Dehydrierung von Alkohol zu erzeugen, so daß er in einem höchst reaktionsfähigen Zustand vorläge, und hat zu diesem Zweck dem dehydratisierenden Katalysator noch einen dehydrierenden zugesetzt. Nach dem Hauptpatent von LEBEDEW[2] überströmt man bei $300 \div 400^0$ eine Mischung von dehydrierenden Katalysatoren wie Cu, Ni, ZnO, MgO und dehydratisierenden wie Al_2O_3, SiO_2, Kaolin usw. und erhält eine Gasmischung, die bis zu 30 % Butadien enthält. Den letztgenannten Komponenten ist auch eine kondensierende und polymerisierende Wirkung zuzuschreiben, dadurch bewiesen, daß aus einem Ausgangsstoff mit einer zweiatomigen Kohlenstoffkette Butadien entsteht, das vier Kohlenstoffatome hat.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist jedoch sehr kompliziert. Außer Wasserstoff, der bis zu 50 Volumprozent im Katalysegas vorliegen kann und außer Butadien, dessen Ausbeute, auf Alkohol berechnet, 35 % (oder 60 % der Theorie) überschreiten kann, ist es eine Mischung von Olefinen (Äthylen, Propylen, Butylen usw.), von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und daneben Sauerstoffverbindungen wie Wasser, Äthyläther, Butanol und höhere Alkohole, Acetaldehyd, Butyraldehyd usw. Diese Kompliziertheit liegt daran, daß der Dehydrierkatalysator, wenn er allein wäre, den Alkohol in Acetaldehyd und Wasserstoff verwandeln würde, die dehydratisierende Komponente aber in Äthylen und Wasser, während die kondensierenden und dehydratisierenden Komponenten nicht nur Acetaldehyd und Alkohol unter Wasserabspaltung zu Butadien kondensieren, sondern auch Äthylen zu Butylen, und weiter die Bildung von Butanol und hochmolekularen Kohlenwasserstoffen hervorrufen. Wenig klar ist die Bildung des Propylens.

Besonders interessant ist, daß die Reaktionsprodukte eine ganz andere Zusammensetzung haben, als man sie thermodynamisch auf Grund chemischer Gleichgewichte erwarten könnte. Bei den ziemlich niedrigen Temperaturen, bei denen die LEBEDEW-Synthese durchgeführt wird, sollte nämlich das Gleichgewicht zwischen Butadien und Wasserstoff zu vollständiger Hydrierung des Butadiens zu Butylen und Butan führen.

Der *Mechanismus* der Reaktion ist nicht in seinen Einzelheiten bekannt, obgleich er von verschiedenen Autoren untersucht wurde. LEBEDEW[3] nimmt an, daß aus Alkohol Radikale $-CH_2 \cdot CHOH-$ sowie $-CH_2 \cdot CH_2-$ entstehen, und daß diese sich miteinander, eventuell unter Wasserabspaltung, verbinden. NATTA und RIGAMONTI[4] sowie GORIN[5] neigen im wesentlichen einer Folge von chemischen Reaktionen zu: eine thermodynamische Studie der verschiedenen möglichen Reaktionsfolgen und die Untersuchung des Einflusses zugesetzten Äthylens, Wasserstoffs oder Acetaldehyds zum Alkohol[6] läßt die erstgenannten Autoren in Übereinstimmung mit GORINS Annahme vermuten, daß am wahr-

---

[1] R. RIGAMONTI: Chim. e Ind. **29** (1947), 178.
[2] S. W. LEBEDEW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **3** (1935), 698. URSS Pat. Nr. 35182 vom 29. Dezember 1934.
[3] S. W. LEBEDEW: J. allg. Chem. URSS **3** (1933), 698.
[4] G. NATTA, R. RIGAMONTI: Chim. e Ind. **29** (1947), 195.
[5] YU. A. GORIN: J. allg. Chem. URSS **16** (1946), 283.
[6] R. RIGAMONTI, F. RUSSO: Ann. Chim. appl. **37** (1947), 358.

scheinlichsten sich intermediär nacheinander Acetaldehyd, Aldol, Krotonaldehyd und Krotylalkohol bilden, und daß der letzte dann zu Butadien dehydratisiert wird.

Im ganzen muß man, da ja noch viele andere Reaktionen möglich und sogar thermodynamisch wahrscheinlicher sind, festhalten, daß die Entstehung von Butadien mit hohen Ausbeuten vorwiegend kinetischen anstatt thermodynamischen Faktoren zuzuschreiben ist. Jedenfalls haben Natur, Herstellung und Zusammensetzung des Katalysators grundlegende Bedeutung.

Nicht nur die dehydrierenden und kondensierenden bzw. dehydratisierenden Wirkungen müssen richtig abgestuft sein, sondern sie dürfen sich auch nicht im Laufe der Zeit in verschiedener Weise ändern. Nur auf empirischem Wege und nach zeitraubenden Versuchen ist man meistenteils zu guten Ergebnissen gekommen. Es sei erwähnt, daß vor 1939 in einer einzigen Anlage in einem osteuropäischen Land 12000 Versuche mit verschiedenen Katalysatoren ausgeführt werden mußten. So erklärt es sich, warum die Russen niemals ihren Katalysator beschrieben haben, obgleich sie viel über die Durchführung des Prozesses veröffentlicht haben: von theoretischen Studien über den Verlauf der Reaktion bis zu der Natur der erhaltenen Sekundärprodukte; von dem Einfluß des Verhältnisses dehydrierender und wasserabspaltender Komponenten bis zu dem Einfluß der Katalysentemperatur und des Zusatzes fremder Stoffe zum Alkohol; von Gestalt und Größe des Katalysenraumes bis zu den Methoden der Reinigung und Trennung von Butadien und Nebenprodukten usw. Man vergleiche hierüber den ausführlichen Bericht über die russischen Arbeiten in dem Buch von Talalay und Magat[1]. Russische Experimentatoren haben auch versucht, mit ihrem Katalysator aus anderen Alkoholen als Äthanol höhere Diene zu erhalten (Arbeiten von Gorin und Mitarbeitern[2]), haben jedoch immer die Zusammensetzung des Katalysators geheimgehalten. Sie haben nur gesagt, daß er aus einer dehydrierenden Komponente *A* und einer dehydratisierenden *B* bestehe, denen sie nachher noch zwei andere Komponenten *c* und *d* zugefügt haben, auch diese von unbekannter Konstitution, und daß sie so die Butadienausbeute bezogen auf den theoretischen Wert von etwa 35 % für den binären Ausgangskatalysator auf etwa 70 % steigern konnten.

Will man den Einfluß der einzelnen Komponenten solcher Mehrkatalysatorenkontakte diskutieren, so sollte man sich an die Arbeiten von Sabatier und Mailhe[3] über die Einwirkung verschiedener Oxyde auf Alkohol erinnern. Sie haben nämlich beobachtet, daß einige Oxyde nur dehydratisieren, andere nur dehydrieren und andere wieder teils im einen, teils im anderen Sinne wirken. (Tabelle 94.)

Man muß aber dazu auch beachten, daß die Neigung eines Oxyds, die Dehydrierung oder die Dehydratisierung zu fördern, von der Kristallstruktur und der Vorbehandlung (Erhitzen usw.) abhängig ist, wie Adkins[4], Taylor[5], Rideal[6] und Schwab[7] gezeigt haben.

---

[1] A. Talalay, M. Magat: Synthetic Rubber from Alcohol. New York, 1945.

[2] Yu. A. Gorin: J. allg. Chem. URSS 17 (1947), 55. — Yu. A. Gorin, F. A. Vasilieva: J. allg. Chem. URSS 17 (1947), 693. — Yu. A. Gorin, F. A. Vasilieva, A. K. Panteleva: J. allg. Chem. URSS 17 (1947), 1917. — Yu. A. Gorin, Yu. A. Borgman: J. allg. Chem. URSS 17 (1947), 1286. — Yu. A. Gorin, M. I. Danilina: J. allg. Chem. URSS 17 (1947), 2089.

[3] P. Sabatier, A. Mailhe: Ann. Chimie et Physique 20 (1910), (VIII) 289.

[4] H. Adkins: J. Amer. chem. Soc. 44 (1922), 2175.

[5] H. S. Taylor: Colloid Sympos. Monogr. 4 (1926), 19.

[6] G. I. Hoover, E. K. Rideal: J. Amer. chem. Soc. 49 (1927), 104, 116.

[7] G.-M. Schwab, E. Schwab-Agallidis: J. Amer. chem. Soc. 71 (1949), 1806.

Ferner gibt die Verwendung rein dehydrierender Katalysatoren zusammen mit anderen rein dehydratisierenden (das beste Beispiel ist der von LEBEDEW angegebene Katalysator Cu-Al_2O_3) nicht dieselben hohen Ausbeuten an Butadien

Tabelle 94. *Dehydrierende und dehydratisierende Wirkung verschiedener Oxyde auf Äthanol bei 340÷350°.* (Nach SABATIER und MAILHE.)

Katalysator	Gebildetes Gasvolumen cm³ pro min	Gaszusammensetzung Prozent H_2	Prozent C_2H_4	Bemerkungen
ThO_2 ...	21	Spur	100	dehydratisierend
Al_2O_3 ...	31	1,5	98,5	
W_2O_5 ...	57	1,5	98,5	
Cr_2O_3 ...	4,2	9	91	gemischte, dehydratisierende und dehydrierende Wirkung
SiO_2	0,9	16	84	
TiO_2	7	37	63	
BeO	1	55	45	
ZrO_2	1	55	45	
UO_2	14	76	24	
Mo_2O_5 ..	5	77	23	
Fe_2O_3 ...	32	86	14	
V_2O_3 ...	14	91	9	
ZnO	6	95	5	
SnO* ...	45	100	0	dehydrierend
CdO* ...	11,2	100	0	
MnO	3,5	100	0	
MgO	Spur	100	0	

* Anfangswirkung.

wie gewisse Mischungen von Oxyden, die in sich beide Wirkungen enthalten und auch eine kondensierende Wirkung zeigen.

Die schlechte kondensierende Wirkung von Katalysatoren aus Metall und Tonerde wird bestätigt durch Arbeiten über Ni-Al_2O_3 von BALANDIN und RUBINSTEIN[1], über Cd-Al_2O_3 von NIKITIN[2] und über NiO-Al_2O_3 (das natürlich rasch in Ni-Al_2O_3 übergeht) von GIOVANNINI[3]. Nach den Versuchen von BALANDIN und RUBINSTEIN[1] mit Isoamylalkohol soll der Katalysator Ni-Al_2O_3 drei Hauptwirkungen haben, die voneinander gut getrennt sind: die Dehydratisierung und die Dehydrierung des Alkohols und die Zersetzung des gebildeten Aldehyds; er soll jedoch, wenigstens in merklichem Maße, keine kondensierende Wirkung haben.

Interessant ist noch gerade in dieser Beziehung, daß bei BALANDIN die drei erwähnten Reaktionen verschiedene Aktivierungsenergie zeigen, während CREMER[4] bei denselben Reaktionen an einem Einheitskatalysator (Seltene Erdoxyde) die Aktivierungsenergie von Dehydrierung und Dehydratisierung gleich gefunden hatte.

Die Befunde von CREMER stehen aber in Widerspruch zu denen von RIDEAL

[1] A. A. BALANDIN, A. M. RUBINSTEIN: J. physic. Chem. URSS **6** (1935), 576; J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 1143; Z. physik. Chem. Abt. B **31** (1936), 195. — A. M. RUBINSTEIN: Acta physicochim. URSS **7** (1937), 101.

[2] V. M. NIKITIN: J. allg. Chem. URSS **15** (1945), 273.

[3] E. GIOVANNINI: Ann. Chim. appl. **33** (1943), 133; Chim. e Ind. **26** (1944), 5.

[4] E. CREMER: Z. physik. Chem. Abt. A **144** (1929), 231.

und Schwab[1], die mit Einheitskatalysatoren eine verschiedene Aktivierungsenergie für die Dehydratisierung und die Dehydrierung gefunden haben.

Balandin beobachtet auch, daß trotz Änderung der Aktivierungsenergie bei geänderten Versuchsbedingungen das Verhältnis zwischen den drei Aktivierungsenergien der drei erwähnten Reaktionen konstant bleibt. Später hat Rubinstein[2] bei der Röntgenuntersuchung von verschieden hergestellten Katalysatoren gefunden, daß dieses Verhältnis vom Katalysator abhängt und dem Verhältnis der mittleren Kristallitgrößen von Nickel und Tonerde proportional ist. Nach ihm soll dies erklärlich sein, wenn die Reaktionen an den Grenzflächen der Phasen Ni und Al_2O_3 ablaufen.

Nach Rubinstein[3] soll man die höchste Dehydrierungsaktivität bei 30% Ni und die niedrigste bei 60÷70% Ni finden, während die höchste Dehydratisierungsaktivität bei 70% Ni läge. Diese Ergebnisse stimmen recht gut mit denen von Massina[4] über die Dehydrierung und Dehydratisierung von Cyclohexanol überein und beweisen die Existenz einer wechselseitigen Verstärkung der beiden Komponenten.

Ein Katalysator, der die besten Ergebnisse bei der Synthese von Butadien aus Alkohol gegeben hat, da er in sich in optimaler Weise die drei besprochenen Eigenschaften der Dehydrierung, Dehydratation und Kondensation vereinigt, ist die von Natta und Rigamonti[5] untersuchte Mischung Kieselsäure-Magnesia im Gewichtsverhältnis 2 : 3. Unter einer großen Reihe von binären und ternären Katalysatormischungen erwies sich dieser bei weitem als der beste, so daß die Verfasser sogar vermuten, daß der Katalysator der Russen eine ähnliche Zusammensetzung haben müsse. In der Tat stimmt er mit den russischen Angaben überein, sowohl in dem Einfluß von Zusätzen zum Alkohol[6] als auch in dem optimalen Verhältnis der dehydratisierenden zur dehydrierenden Komponente ($SiO_2 : MgO = 2 : 3$) wie endlich in der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte. Zu beachten ist, daß in diesem Katalysator beide Komponenten kondensierende Wirkung haben: die Kieselsäure wegen ihrer Säurenatur und die Magnesia wegen ihrer Basenatur. Die erstere hat außerdem dehydratisierende, die letztere dehydrierende Wirkung. Diese Eigenschaften werden durch die Tatsache modifiziert, daß sie teilweise in aneinandergebundener Form im Katalysator vorliegen. Wahrscheinlich ist dieser Katalysator wegen dieser glücklichen Vereinigung der drei notwendigen spezifischen Wirkungen in einer Mischung aus nur zwei Stoffen, die partiell miteinander eine Verbindung eingehen, derart aktiv.

Der Katalysator wird hergestellt durch einfaches Anteigen von Kieselsäure und Magnesia mit Wasser. Jedoch ist diese Methode von erheblicher Bedeutung, wie Natta und Rigamonti[7] gezeigt haben, denn SiO_2 und MgO können während des Anteigens untereinander in größerem oder geringerem Umfange reagieren, je nach der Durchführung der Operation und nach der Reaktivität der Oxyde, d. h. nach ihrer eigenen Herstellungsmethode. Diese Reaktion, die sich durch Wärmeentwicklung verrät, führt zur Bildung von Silikaten, deren Formel nicht

---

[1] G.-M. Schwab, E. Schwab-Agallidis: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 1806. — I. Hoover, E. K. Rideal: J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 116.

[2] A. M. Rubinstein: Bull. Acad. Sci. URSS **1938**, 815.

[3] A. M. Rubinstein: J. physic. Chem. URSS **13** (1939), 1271.

[4] M. P. Massina: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **7** (1937), 2128.

[5] G. Natta, R. Rigamonti: Chim. e Ind. **29** (1947), 195. — R. Rigamonti, G. Cardillo: Ann. Chim. appl. **37** (1947), 347.

[6] R. Rigamonti, F. Russo: Ann. Chim. appl. **37** (1947), 358.

[7] G. Natta, R. Rigamonti: Chim. e Ind. **29** (1947), 239.

feststeht, deren Anwesenheit aber durch Röntgenuntersuchungen und chemische Analysen mit Sicherheit nachgewiesen ist. Dieses Magnesiumsilikat ist zunächst amorph und kristallisiert während des nachfolgenden Erwärmens auf die Katalysetemperatur, ein Prozeß, den man durch Röntgenstrahlen wie auch analytisch genau verfolgen kann. Die Rekristallisation wird noch erleichtert, wenn der Katalysator reich an MgO ist, in Übereinstimmung mit späteren Befunden von SABATIER[1].

NATTA und RIGAMONTI konnten durch systematische Untersuchung einer großen Zahl von Katalysatoren vor und nach Gebrauch feststellen, daß, je größer der in Silikat übergegangene Anteil ist, desto geringer die katalytische Wirkung und vor allem die Ausbeute an Butadien wird (Tabelle 95). Dieselben Autoren

Tabelle 95. *Beziehung zwischen Konstitution und Wirksamkeit der Butadienkatalysatoren* SiO_2-MgO. (Nach NATTA und RIGAMONTI.)

Katalysator	Analytische Zusammensetzung bezogen auf die Summe $SiO_2+Al_2O_3$			Qualität des Katalysators	Versuchsdauer in Tagen	Butadienausbeute bezogen auf Alkohol-Verbrauch	
	SiO_2 gesamt Prozent	MgO frei Prozent	MgO als Silikat Prozent			die ersten drei Tage Prozent	die letzten drei Tage Prozent
70	44,6	48,4	7	gut	8	55,5÷61	54÷55
desgl. gebraucht	(42,9)	(41,4)	(15,7)	bescheiden			
69	43,1	47,5	9,4	gut	12	54,5÷59	54÷57
110	48,6	40,4	11,0	mittelmäßig	3	48,5÷51	—
3 B	42,4	41,3	16,3	schlecht	17	46,5÷52	39,5÷43,5
25	37,6	56,0	6,4	bescheiden	23	47,5÷53	38÷42
desgl. gebraucht	(38,8)	(35,4)	(25,8)	ganz schlecht			

haben aus diesen Untersuchungen auch zwei Methoden zur Herstellung wirksamerer Katalysatoren abgeleitet: das Anteigen mit Lösungen von Essigsäure (die in Magnesiumacetat übergeht) oder mit Ammoniak. Hierbei vermindert

Tabelle 96. *Vergleich verschiedener Herstellungsweisen des Katalysators* SiO_2-MgO. (Nach NATTA und RIGAMONTI.)

600 g MgO+400 g SiO_2 angeteigt mit:	Katalyse-Temperatur °C	cm³ Alkohol je Liter Katalysator und Stunde	Butadien-Ausbeute vom verbrauchten Alkohol
1600 cm³ kaltes Wasser	430	299	41,0
1600 cm³ Wasser und 12 Stunden auf 100°	420	300	18,4
1600 cm³ Wasser +30 g CrO_3 in der Kälte	415	233	52,3
1600 cm³ 5% NH_3	415	297	48,9
1600 cm³ Wasser + 75 cm³ Essigsäure in der Kälte	415	300	54,1

die Anwesenheit der Ionen Mg^{++} bzw. OH^- die Löslichkeit des MgO und verlangsamt so die Reaktion mit der Kieselsäure. Wie man aus Tabelle 96 sieht,

[1] G. SABATIER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230** (1950), 1962.

in der Mittelwerte verschiedener Versuche und Präparate zusammengefaßt sind, sind die Ergebnisse sehr gut. Auch mit CO_2-gesättigtem Wasser, das Magnesiumhydrogencarbonat bildet, oder mit Ammoncarbonat, das einfach Mg^{++}-Ionen in Lösung bringt, hat man gute Ergebnisse erzielt. Nichtsdestoweniger läßt sich eine geringe Silikatbildung nicht vermeiden und ist auch andererseits notwendig, da sie als Bindemittel wirkt und dem Katalysatorkorn eine gewisse Festigkeit verleiht.

Natta und Rigamonti haben auch einige andere Zusätze zum Katalysator erprobt, aber die Ergebnisse wurden nicht besser, sondern im allgemeinen sogar schlechter. Nur ein Zusatz von Chromoxyd durch Anteigen mit Chromsäurelösungen führte zu guten Ergebnissen, die aber gemeinhin auch nicht besser waren als die mit dem binären Katalysator. Wahrscheinlich hat auch dieser Zusatz nur zu einer Verminderung der Silikatbildung beigetragen, indem er beim Anteigen lösliches Magnesiumchromat gegeben hat.

Kürzlich haben auch Srinivasan und Hazra[1] Versuche mit SiO_2-MgO unter Zusatz eines dritten Oxyds (Al_2O_3 oder ZrO_2) gemacht, aber ihre Ergebnisse sind nicht besser wie die von Natta und Rigamonti. Waida[2] hat dagegen nur mit Magnesiumoxyd verschiedener Herstellung oder mit MgO nach Zusatz von Al_2O_3, MnO oder CrO_3 gearbeitet, aber auch recht niedrige Ausbeuten erzielt.

Dagegen wurden kürzlich sehr gute Resultate von Toussaint und Mitarbeitern[3] sowie Corson und Mitarbeitern[4] erhalten. Sie arbeiteten zunächst mit Mischungen von Alkohol und Acetaldehyd und einem Katalysator aus Kieselsäure mit kleinen Mengen der Oxyde von Tantal, Zirkonium und Niobium und erreichten Butadienausbeuten von 88 % auf Aldehyd und 68 % auf Alkohol bezogen. Die besten Ergebnisse lieferte Ta_2O_5, weniger gute ZrO_2 und noch weniger gute Nb_2O_5. Versuche mit variierter Menge Ta_2O_5 zeigten ein Optimum bei einer Konzentration von 2 % (Tabelle 97). Noch bessere Ausbeuten, bis zu

Tabelle 97. *Butadienausbeute aus Äthanol+Acetaldehyd mit einem SiO_2-Ta_2O_5-Katalysator als Funktion des Ta_2O_5-Gehalts.* (Nach Toussaint, Dunn und Jackson.)

Prozent Ta_2O_5	0,6	2,0	5,5
Ausbeute vom Acetaldehyd	68,8	80,4	80,0
Ausbeute vom Alkohol	62,0	67,0	61,0

94 % auf Aldehyd und 76 % auf Aldehyd + Alkohol bezogen, wurden mit einer besonderen Einrichtung des Katalysenraumes erzielt, wo der Alkohol an verschiedenen Stellen in die Katalysatorschicht eintrat[5].

Später haben Toussaint und Mitarbeiter[3] versucht, nach der Methode der

---

[1] R. Srinivasan, G. D. Hazra: Sci. and Cult. **14** (1949), 436, 480, 532; **15** (1949), 36.

[2] T. Waida: J. chem. Soc. Japan **62** (1941), 955; J. Soc. Rubber Ind. Japan **15** (1942), 75. — T. Waida, Y. Yoshimoto: J. chem. Soc. Japan **64** (1943), 1086.

[3] W. J. Toussaint, J. T. Dunn, D. R. Jackson: Ind. Engng. Chem. **39** (1947), 120.

[4] B. B. Corson, E. E. Stahly, H. E. Jones, H. D. Bishop: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 1012.

[5] P. M. Kampmeyer, E. E. Stahly: Ind. Engng. Chem. **41** (1949), 550.

russischen Schule nur mit Alkohol zu arbeiten, und einen dehydrierenden Stoff in den Katalysator eingeführt. Mit CdO hatten sie schlechten Erfolg, aber durch Mischen des Katalysators SiO_2-Ta_2O_5 mit einem Viertel seines Volumens eines Kupferkatalysators erhielten sie zufriedenstellende Ausbeuten um 64%.

QUATTELBAUM, TOUSSAINT und DUNN[1] sowie JONES, STAHLY und CORSON[2] haben auch mit Mischungen anderer Alkohole und Aldehyde unter verschiedenen Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen gearbeitet und glauben, daß der Mechanismus der Reaktion im wesentlichen auf einer Oxydoreduktion oder Dismutation zwischen Alkohol- und Aldehydgruppen beruht. In dem Sonderfall der Darstellung von Butadien soll sich zuerst der Acetaldehyd zu Aldol kondensieren und dieses zu Krotonaldehyd dehydratisieren; dieser Aldehyd soll dann mit Äthanol zu Acetaldehyd und Krotylalkohol reagieren, worauf der letztere schließlich zu Butadien dehydratisiert werde. Demnach soll der Katalysator eine dehydratisierende, eine kondensierende und eine oxydoreduzierende oder dismutierende Wirkung haben.

c) Kohlendioxyd abspaltende und dehydrierende Katalysatoren.

Katalysatoren, die Kohlendioxyd und Wasserstoff abspalten, werden für die *Synthese von Aceton aus Alkohol* (oder aus Aldehyd oder Acetylen) gebraucht. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht klar; bisher wurden zwei Schemata vorgeschlagen: Dehydrierung des Alkohols zum Aldehyd, nachfolgende Oxydation dieses zu Essigsäure auf Kosten von Wasserdampf, und endlich Decarboxylierung der Säure zu Aceton; oder aber zuerst Dehydrierung des Alkohols zum Aldehyd, Kondensation dieses zu Äthylacetat, Verseifung dieses Esters mit Wasserdampf und Decarboxylierung der Säure zu Aceton. Wenn man von Acetylen ausgeht, so müßte die erste Reaktion natürlich der Übergang in Aldehyd durch Addition einer Molekel Wasser sein.

Für diese Reaktion sind verschiedene Katalysatoren mit Oxyden vorgeschlagen worden, die dehydrierend und oxydierend wirken (FeO, CuO), und mit anderen, die decarboxylieren (ZnO, MnO, MgO, CaO). Verschiedene Autoren haben die Reaktion mit dem einen oder anderen Katalysator studiert, ohne zu einer Entscheidung zu kommen, welcher die besseren Ergebnisse liefert. So scheint man dem Verhältnis zwischen den einzelnen Oxyden keine große Bedeutung beigelegt zu haben (oder wenigstens ist nichts darüber berichtet worden). Nach den in Tabelle 98 zusammengestellten Ergebnissen verschiedener Forscher kann man keine endgültige Aussage über den besten Katalysator machen. Für ein Gesamturteil müßte man auch die Strömungsgeschwindigkeit über den Katalysator, die Nebenprodukte und die Lebensdauer des Katalysators kennen.

Nach DICK[3], der eine technische Anlage für Aceton aus Acetylen beschreibt, soll der praktisch verwendete Katalysator aus einer Mischung von ZnO und Fe_2O_3 bestehen, die auf Stahlkugeln niedergeschlagen ist.

---

[1] W. M. QUATTELBAUM, W. J. TOUSSAINT, J. T. DUNN: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947), 593.

[2] E. JOHNES, E. E. STAHLY, B. B. CORSON: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949), 1822.

[3] A. W. J. DICK: Canad. Chem. Process Ind. **30** (1946), Nr. 9, 34.

Tabelle 98. *Katalysatoren für die Gewinnung von Aceton aus Alkohol, Acetaldehyd oder Acetylen.*

Katalysator	Ausgangsstoff	Ausbeute Aceton Prozent	Temperatur °C	Literatur
Fe_2O_3-$CaCO_3$	Alkohol	86,5	550	1
Fe_2O_3-MgO	Alkohol	80	470	2
Fe_2O_3-ZnO	Acetylen	89	—	3
Fe_2O_3-MnO	Acetaldehyd	96	400	4
	Acetylen	85	440	4
	Acetylen	—	—	5
$FeCO_3$-MgO	Alkohol	80÷83	470	2
Cr_2O_3-ZnO	Acetylen	89	—	6
V_2O_5-ZnO	Acetylen	64	425÷450	7
	Acetylen	60÷70	450	8
	Acetylen	50	—	9
	Acetylen	80÷95	—	5
ZnO-MnO	Alkohol	89	—	6
ZnO—CaO	Acetaldehyd	—	—	10
ZnO-MgO	Alkohol	80	470	2
Cadmiumvanadat-Fe_2O_3	Acetylen	50	—	9
Zn-Mn-Vanadat	Acetylen	90	—	11
Zn-Niobat	Acetylen	—	—	5
Fe_2O_3-CrO_3-ZnO	Alkohol	—	—	12

[1] S. BAKOWSKI, L. STIEPNIEWSKI: Przemysł chem. **20** (1936), 142. — T. J. SUEN, K. S. CHIA: J. Chin. chem. Soc. **8** (1941), 131.

[2] M. F. KAGAN, W. S. KLIMENKOW: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **3** (1932), 244.

[3] M. I. USCHAKOW, M. I. ROSENGART: J. chem. Ind. URSS **10** (1934), Nr. 4, 66. — G. O. MORRISON: Chem. and Ind. **1941**, 387. — H. BERGSTRÖM, K. G. TROBECK, H. TYDIN: Tekn. Tidskr. **72** (1942), Nr. 32, 63. — A. W. J. DICK: Canad. Chem. Process Ind. **30** (1946), Nr. 9, 34. — P. P. JONES: Ind. Chemist **22** (1946), 195.

[4] N. D. ZELINSKY, M. I. USCHAKOW, B. M. MICHAILOW, J. M. ARBUSSOW: J. chem. Ind. URSS **10** (1934), Nr. 7, 63; Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **7** (1934), 83.

[5] E. N. KORAHINA, N. F. KRIWSKLYKOW, M. S. PLATONOW: J. Chim. appl. URSS **13** (1940), 1014.

[6] M. I. USCHAKOW, M. I. ROSENGART: J. chem. Ind. URSS **10** (1934), Nr. 4, 66.

[7] M. S. PLATONOW, W. A. PLAKIDINE, K. K. WALTISTOW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **4** (1934), 421.

[8] A. S. BROWN, O. S. KURATOWA, D. W. MUSCHENKO, R. P. URINSON: J. chem. Ind. URSS **18** (1941), Nr. 1, 24.

[9] A. L. KLEBANSKI: Gosudarst. Inst. Prikladnoi Khim. Sbornik Statei **1919—39** (1939), 359.

[10] S. YAMADA: J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1933), 193 B.

[11] D. COZZI: Atti Congr. int. Chim., X Congr., Roma **3** (1938), 89.

[12] H. BERGSTRÖM, K. G. TROBECK, H. TYDIN: Tekn. Tidskr. **72** (1942), Nr. 32, 63.

d) Katalysatoren für die Synthese höherer Alkohole.

Die Synthese höherer Alkohole, die auch technische Bedeutung gehabt hat, läßt sich aus Mischungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck mit Katalysatoren erzielen, die aus den gewöhnlichen Methanolkontakten (ZnO, ZnO-Cr_2O_3, ZnO-CuO-Cr_2O_3) bestehen, alkalisiert durch Tränken mit Alkalisalzen, und mit Katalysatoren auf ThO_2-Basis, wie sie bei der Isosynthese verwendet werden, oder auf Fe-Basis (Synthol-Prozeß). Von den letzten beiden

Katalysatortypen wird auch in dem Kapitel über die Kohlenwasserstoffsynthese berichtet.

Schon früher hatten FISCHER und TROPSCH[1] beobachtet, daß Eisen, während es im reinen Zustand die Methanbildung katalysiert, alkalisiert eine flüssige Mischung liefert, die vorwiegend Alkohole und Aldehyde neben Säuren, Äthern, Estern, Kohlenwasserstoffen und so weiter enthält und die von ihnen Synthol genannt wurde. Der Katalysator wurde von ihnen durch einfaches Eindampfen von Alkalilösungen über Eisenspänen gewonnen. Die Anwendung reduzierten Eisens gab Katalysatoren, die rasch ihre Wirksamkeit verloren wegen des durch Zersetzung des Kohlenoxyds abgeschiedenen Kohlenstoffs.

Größere Bedeutung als der Alkaligehalt (wenigstens oberhalb eines gewissen Wertes) hat für solche Katalysatoren die Art des Alkalis, wie man aus Tabelle 99

Tabelle 99. *Einwirkung verschiedener Alkalien auf die Syntholreaktion.* (Nach FISCHER und TROPSCH.) Katalysatoren aus 300 g Eisenspänen und 300 cm³ n-Alkali; Versuch bei 420° und 140 atm.

Alkali	wässerige Reaktionsprodukte		ölige Reaktionsprodukte cm³/m³
	cm³/m³	Alkoholgehalt Prozent	
LiOH	2,8	28	0
NaOH	23	24	5
KOH	60	17	30
RbOH	64	25	32
CsOH*	33	16	12
$Ca(OH)_2$	42	10	0
$Sr(OH)_2$**	8,3	22	0
$Ba(OH)_2$	44	19	9,9

* Mit nur 120 cm³ Alkalilösung hergestellt.
** Katalysator während des Versuchs vergiftet.

sieht. Wahrscheinlich haben sowohl Gehalt als auch Art des Alkalis nicht nur Einfluß auf die Totalausbeute, sondern auch auf die Zusammensetzung des Produkts.

Verschieden sind die spezifischen Wirkungen des Eisens und des Alkalis: Das Alkali wirkt als Kondensationsmittel für den Aldehyd (Aldolisierung) und

Tabelle 100. *Syntholherstellung mit verschiedenen Metallen.* (Nach FISCHER und TROPSCH.) Katalysatoren mit K_2CO_3 alkalisiert.

Metall	wässerige Reaktionsprodukte cm³/m³	ölige Reaktionsprodukte cm³/m³
Fe	42	12
Co	85	0
Ni	20	0

als Verankerungsmittel für Kohlenoxyd an den Alkoholen unter Bildung von Säuren und Estern, das Eisen hydriert die gebildeten Produkte. Versuche mit anderen Metallen (Co, Ni) haben die verschiedensten Resultate ergeben (Tabelle 100).

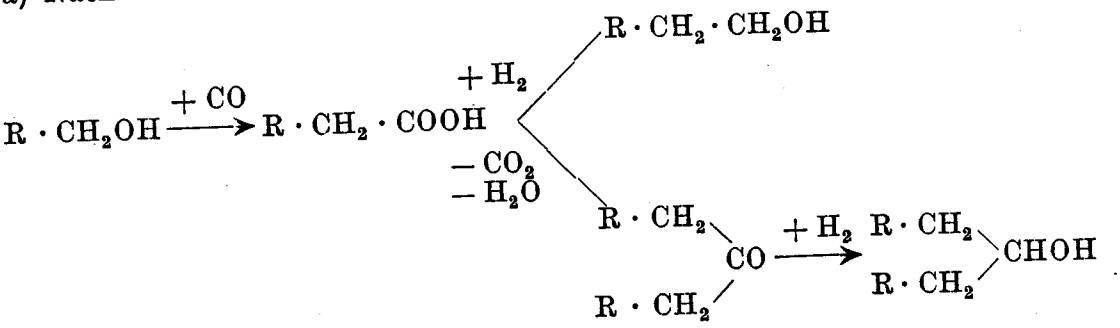
[1] F. FISCHER, H. TROPSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2428; Brennstoff-Chem. **4** (1923), 276; **5** (1924), 201, 217.

Ähnliche Ergebnisse wie Fischer haben auch Audibert und Raineau[1] mit Katalysatoren aus alkalisierten Eisenoxyden erhalten, noch bessere jedoch mit einem Katalysator aus gleichen Teilen Fe_2O_3 und CuO, alkalisiert mit 1 % K_2CO_3.

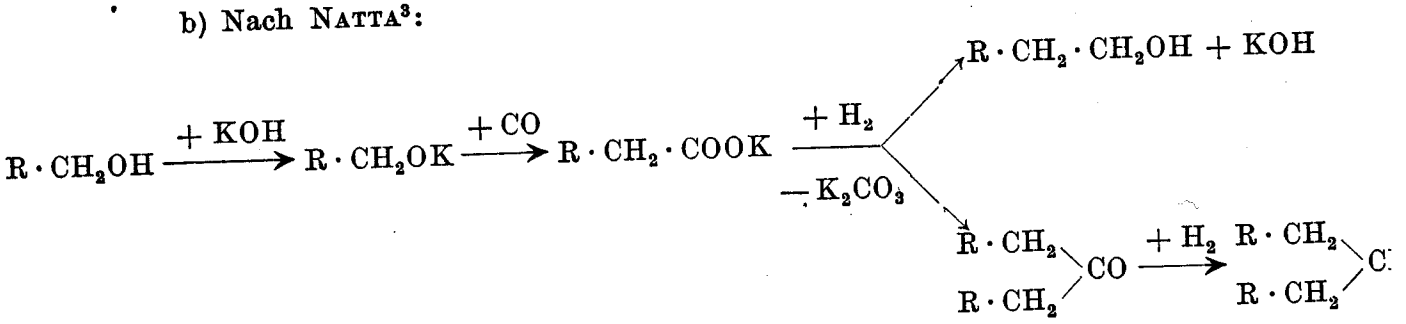
Die Anwendung von Katalysatoren auf Zinkoxydgrundlage vermindert wieder stark die Bildung der Aldehyde, Säuren, Kohlenwasserstoffe usw. So ist die Syntheseflüssigkeit hauptsächlich aus Alkoholen zusammengesetzt.

Tabelle 101. *Mechanismus der Bildung höherer Alkohole aus $CO + H_2$ nach verschiedenen Autoren.*

a) Nach Fischer-Tropsch[2]:



b) Nach Natta[3]:



c) Nach Frolich und Cryder[4]:

$$2\,CH_3OH \longrightarrow C_2H_5OH + H_2O$$
$$CH_3OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_3H_7OH + H_2O$$
$$2\,C_2H_5OH \longrightarrow C_4H_9OH + H_2O$$

usw.

d) Nach Graves[5]:

$$R \cdot CH_2OH + CH_3OH \longrightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + H_2O$$
$$R \cdot CH_2OH + CH_3 \cdot CH_2OH \longrightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + H_2O$$
$$R \cdot CH_2OH + R' \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \longrightarrow R \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2OH + H_2O$$

---

[1] E. Audibert, A. Raineau: Ind. Engng. Chem. **21** (1929), 880.

[2] F. Fischer, H. Tropsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 2428; Brennstoff-Chem. **4** (1923), 276; **5** (1924), 201, 217.

[3] G. Natta, M. Strada: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 169; **13** (1931), 317. — G. Natta, R. Rigamonti: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 217.

[4] P. K. Frolich, D. S. Cryder: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 1051.

[5] G. D. Graves: Ind. Engng. Chem. **23** (1931), 1381.

e) Nach MORGAN[1]:

$$R\cdot CHO + R'\cdot CH_2\cdot CHO \longrightarrow R\cdot CH(OH)\cdot CHR'\cdot CHO \xrightarrow{-H_2O} R\cdot CH{:}CR'\cdot CHO \xrightarrow{+H_2} R\cdot CH_2\cdot CHR'\cdot CHO \xrightarrow{+H_2} R\cdot CH_2\cdot CHR'\cdot CH_2OH$$

f) Nach MACHEMER[2]:

$$R\cdot CH_2\cdot CH_2OH \xrightarrow{-H_2} R\cdot CH_2\cdot CHO \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{CH}\cdot \underset{R}{CH}\cdot CHO \xrightarrow{-H_2O} R\cdot CH_2\cdot CH{:}\underset{R}{C}\cdot CHO \xrightarrow{+H_2} R\cdot CH_2\cdot \underset{R}{CH}\cdot CH_2OH$$

$$R\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{CH}\cdot R' \xrightarrow{-H_2} R\cdot CH_2\cdot CO\cdot R' \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot \overset{R'\ R}{\underset{OH}{C}}\cdot CH\cdot CO\cdot R' \xrightarrow{-H_2O} R\cdot CH_2\cdot \overset{R'\ R}{C}{:}C\cdot CO\cdot R' \xrightarrow{+H_2} R\cdot CH_2\cdot \overset{R'\ R}{CH}\cdot \underset{OH}{CH}\cdot CH\cdot R'$$

Diese Synthese der höheren Alkohole mit alkalisierten ZnO-Katalysatoren ist schon von vielen Autoren[3] studiert worden, doch sind ihre Resultate nach so verschiedenen Methoden und unter so verschiedenen Bedingungen gewonnen worden, daß sie schwer zu vergleichen sind. Außerdem ist, wie NATTA und RIGAMONTI[4] gezeigt haben, die erhaltene Mischung sehr komplex und die Analyse war zu jener Zeit sehr langwierig und schwierig. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß etliche veröffentlichte Ergebnisse fehlerhaft sind, insbesondere wegen der verschiedenen azeotropen Mischungen, die diese Alkohole bilden und die leicht mit anderen Produkten verwechselt werden können, wenn man mit zu kleinen Mengen arbeitet.

Es kommen noch die Verwicklungen durch die vielfachen Reaktionsmöglichkeiten dazu, die je nach dem verwendeten Katalysatortyp sich unterscheiden können. Die erste Reaktion, die stattfindet, ist die Bildung von Methanol. An sie schließen sich aber andere Reaktionen an, die von den verschiedenen Autoren verschieden gedeutet werden und die wir in Tabelle 101 zusammengestellt haben.

---

[1] G. T. MORGAN: Bull. Soc. chim. Belgique **45** (1936), 287. — G. T. MORGAN, D. V. N. HARDY, R. A. PROCTER: J. Soc. chem. Ind. **51** (1932), 1 T. — G. T. MORGAN, R. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **131** (1931), 533.

[2] H. MACHEMER: Angew. Chem. **64** (1952), 213.

[3] G. T. MORGAN: Bull. Soc. chim. Belgique **45** (1936), 287. — G. T. MORGAN, D. V. N. HARDY, R. A. PROCTER: J. Soc. chem. Ind. **51** (1932), 1T. — G. T. MORGAN, R. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **131** (1931), 533. — G. T. MORGAN, R. TAYLOR, T. Y. HEDLEY: J. Soc. chem. Ind. **47** (1928), 117T. — P. K. FROLICH, W. K. LEWIS: Ind. Engng. Chem. **20** (1928), 354. — P. K. FROLICH, D. S. CRYDER: Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 1051. — JE. M. BOTSCHAROWA, B. N. DOLGOW, S. M. PROCHOROWA: Chem. festen Brennstoffe URSS **6** (1935), 665. — JE. M. BOTSCHAROWA, B. N. DOLGOW: C. R. Acad. Sci. URSS **3** (1934), 115. — N. D. A. POSSOPECHOW, A. A. SCHOKOL: Ukrain. Acad. Sci., Mem. Inst. Chem. **4** (1937), 205. — N. A. KLIUKWIN, J. N. WOLNOW, M. N. KARPINSKI: Chem. festen Brennstoffe URSS **3** (1932), 829. — G. NATTA, M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 169; **13** (1931), 317. — G. NATTA, R. RIGAMONTI: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 217. — M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 601; **15** (1933), 168; **16** (1934), 62.

[4] G. NATTA, R. RIGAMONTI: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 217.

Außer der Bildung von Alkoholen tritt auch noch die von Säuren, Ketonen, Acetalen, Aldehyden, Estern, Äthern usw. ein.

Aus allen Versuchen jedoch geht die Notwendigkeit hervor, alkalisierte Katalysatoren zu benutzen. Katalysatoren ohne Alkali geben praktisch reines Methanol, besonders wenn man bei tiefer Temperatur (350÷380°) arbeitet; aber schon Spuren von Alkali, wie sie bei ungenügendem Waschen bei der Herstellung des Katalysators zurückgehalten werden, genügen, um wenn auch geringe Mengen von höheren Alkoholen zu bilden.

Der Grundkatalysator zeigt einen Einfluß auf die vorwiegende Bildung des einen oder anderen Alkohols. Es ist z. B. bekannt, daß die eisenhaltigen Katalysatoren, wie jene, die bei Syntholprozessen verwandt werden[1], an höheren Alkoholen hauptsächlich Äthylalkohol liefern und daneben wenig Methanol. Das gleiche Ergebnis wurde von MORGAN und TAYLOR mit alkalisierten Katalysatoren auf Zn-, Co- und Mn-Basis erhalten[2]. Ein besonderes Verhalten scheinen in diesem Zusammenhang die kupferhaltigen Katalysatoren zu haben. POSSOPECHOW erhielt so beim Arbeiten mit alkalisierten CuO-ZnO-Cr_2O_3 Katalysatoren und bei Temperaturen von etwa 200° hauptsächlich Äthylalkohol[3], während TAHARA und Mitarbeiter[4] mit alkalisierten Cu-Cr_4- und Cu-Zn-Cr_4-Kontakten und bei relativ hohen Temperaturen (490°) Butylalkohol erhalten haben.

Nach diesen Ergebnissen zu urteilen, scheint auch die Temperatur einen gewissen Einfluß auf die Natur der erhaltenen Alkohole zu haben. Mit den normalerweise verwandten alkalisierten ZnO-Cr_2O_3-Kontakten erhielt man jedoch an höheren Alkoholen als Methanol in der Hauptsache Butylalkohol, während der Äthylalkohol lediglich in Spuren entstand. Hier ist jedoch zu beachten, daß Ausbeute und Zusammensetzung der höheren Alkohole in größtem Maße (vielleicht mehr als vom Katalysatortyp) von der Gaszusammensetzung (Verhältnis $CO:H_2$, siehe Tabelle 103) und von der Strömungsgeschwindigkeit, also der Kontaktdauer abhängen. Mit zunehmender Dauer steigt die Ausbeute an höheren Alkoholen und überhaupt der Gehalt an Produkten höheren Molekulargewichts, und zwar deshalb, weil die gebildeten Alkoholmolekeln längere Zeit mit dem Alkali in Berührung bleiben und zu höher molekularen Produkten weiter reagieren können. Es ist auch möglich, den Anteil

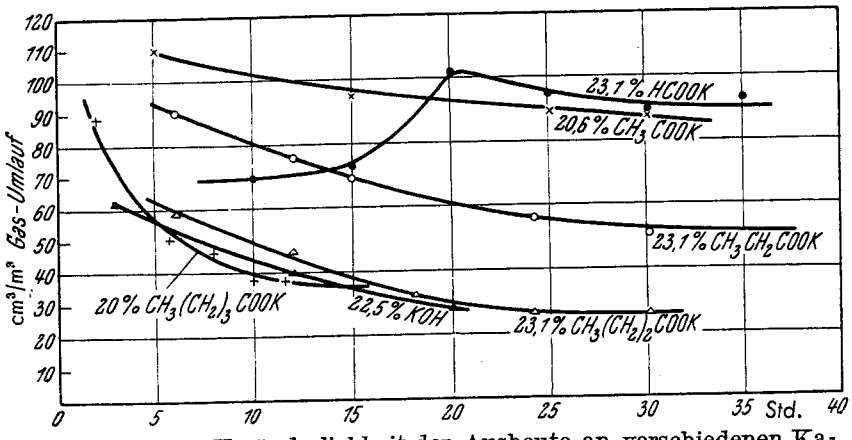


Abb. 71. Zeitliche Veränderlichkeit der Ausbeute an verschiedenen Katalysatoren. (Nach STRADA.)

[1] W. WENZEL: Angew. Chem. **620** (1948), 225.

[2] G. T. MORGAN, R. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **131** (1931), 533. — R. TAYLOR: Gas World **104** (1936) Nr. 2696, 38; J. chem. Soc. (London) **1934**, 1429.

[3] N. D. A. POSSOPECHOW, A. A. SCHOKOL: Ukrain. Acad. Sci., Mem. Inst. Chem. **4** (1937), 205.

[4] H. TAHARA, Y. TATUCHI, J. SIMIZU: J. Soc. chem. Ind. Japan **43** (1940), 82 B. — H. TAHARA, D. KOMIYANA, S. KODAMA, T. ISHIBASHI: J. Soc. chem. Ind. Japan **45** (1942), 89 B. — H. TAHARA, T. ISHIBASHI, S. KODAMA: J. Soc. chem. Ind. Japan **45** (1942), 90 B, 91 B.

an höheren Alkoholen dadurch zu vergrößern, daß man einen Teil des Methanols noch einmal über den Katalysator leitet.

Erhebliche Bedeutung hat auch die Menge und die Art des benutzten Alkalis, was noch deutlicher beweist, wie sehr die Bildung der höheren Alkohole mit dieser Imprägnierung des Katalysators verknüpft ist. Bei gleichem molekularem Alkaligehalt und sonst gleichen Katalysebedingungen steigt nämlich die Menge der gebildeten höheren Alkohole mit steigender Basizität der zur Alkalisierung benutzten Basen, und zwar in der Reihe Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O (Tab. 103). Ferner steigt sie bis zu einer gewissen Grenze mit dem Prozentsatz anwesenden Alkalis[1] (Abb. 71 und 72).

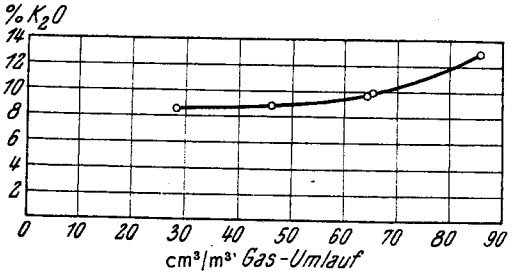


Abb. 72. Ausbeute in cm³ pro m³ Gasumlauf in Abhängigkeit von dem K_2O-Gehalt des Katalysators. (Nach STRADA.)

Tabelle 102. *Einfluß der Natur des einem ZnO-Cr_2O_3-Katalysator zugesetzten Alkalimetalls auf die Synthese der höheren Alkohole.* (Nach RUNGE und ZEPF[2].) Bedingungen der Synthese: $t = 440 \div 445^0$ C; P = 250 atm; 400 cm³ Katalysator. Synthesegas: $H_2 = 70\,\%$; $CO = 14{,}9\,\%$; $CO_2 = 0{,}8\,\%$; $CH_4 = 6{,}8\,\%$; $N_2 = 7{,}5\,\%$; Raumgeschwindigkeit 200 000. In Gewichtsprozenten.

Katalysator		ZnO: 55,0 CrO_3: 36,1 Li_2O: 0,32	ZnO: 56,1 CrO_3: 34,2 Na_2O: 0,59	ZnO: 55,5 CrO_3: 35,6 K_2O: 0,96	ZnO: 55,0 CrO_3: 35,5 Rb_2O: 1,9	ZnO: 54,5 CrO_3: 33,7 Cs_2O: 2,2
Leichte Fraktionen	Vorlauf...	0,9	0,6	0,4	0,5	0,8
	Methanol.	40,4	44,6	53,5	46,6	47,4
	C_2-Fraktion	4,6	4,6	3,5	3,8	4,0
		45,9	49,8	57,4	50,9	52,2
C_3-Fraktion		0,5	0,9	0,8	1,6	1,0
Isobutyl-Fraktion . ..		8,1	12,5	10,3	15,2	15,6
Amyl-Fraktion.....		0,6	0,9	1,1	1,7	1,3
Höhere Fraktionen	Zwischen Fraktionen ..	0,3	0,5	0,9	1,6	1,1
	C_6-Fraktion	0,5	1,2	1,0	1,3	1,6
	C_7-Fraktion	0,8	1,3	1,2	2,3	2,0
	Rückstand ...	0,5	2,5	2,3	4,1	4,5
		2,1	5,5	5,4	9,3	9,2
Zwischenfraktionen und Destillationsverlust		1,7	1,7	1,7	2,5	2,4
H_2O		41,1	28,7	23,3	18,8	18,3
Alkohole höher als Methanol.....		11,3	19,8	17,6	27,8	27,1
Produktion in Lit./Std. × Liter Kontakt (spezifische Ausbeute)		0,585	0,985	0,882	0,980	1,102

[1] G. NATTA, M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 169. — M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **14** (1932), 601. — G. T. MORGAN, D. N. HARDY, R. A. PROCTER: J. Soc. chem. Ind. **51** (1932), 1T.

[2] F. RUNGE, K. ZEPF: Brennstoff-Chem. **35** (1954), 167.

Als Tränkungsmittel können Hydroxyde, Carbonate und auch Salze organischer Säuren, wie Formiate, Acetate usw. benutzt werden. Aber wegen der Reaktionen, die auf dem Katalysator stattfinden, ist dieser immer nach einer gewissen Arbeitszeit unabhängig von dem Ausgangsstoff mit derselben Mischung von Carbonaten und organischen Säuren getränkt, deren Zusammensetzung von dem Ausgangsprodukt nicht abhängt. Sie ist jedoch von Bedeutung für die Wirksamkeit und Lebensdauer des Katalysators. Geht man von Zinkoxyd mit z. B. Kaliumhydroxyd aus, so erfolgt der Übergang des letzteren in Carbonat und organische Salze größeren Molekularvolumens unter Volumzunahme; hierdurch wird die Oberfläche des Zinkoxyds von den Salzen dicht bedeckt und so ihre Porosität und katalytische Wirksamkeit herabgesetzt. Eine ähnliche Änderung der Katalysatoroberfläche durch Kaliumhydroxyd ergibt sich auch durch dessen Reaktion mit ZnO zu Zinkat.

Aus allen diesen Gründen bekommt man mit Carbonat bessere Ergebnisse als mit Hydroxyd und noch bessere mit Acetat[1], weil bei diesen Verbindungen die beschriebenen Erscheinungen in geringerem Maße auftreten.

Ein anderer Grund der Wirkungsminderung dieser Katalysatoren im Gebrauch ist der, daß sich bei einer solchen Reihe von Folgereaktionen unter Weiterreagieren der gebildeten Alkohole immer kleine Mengen hochmolekularer Stoffe bilden, die zum Teil am Kontakt adsorbiert bleiben und seine Porosität vermindern. Diese Aktivitätsminderung aus den erwähnten Gründen macht die praktische Verwendung der Katalysatoren mühselig. Während nämlich ein guter Methanolkontakt seine Wirksamkeit mit der Zeit so langsam verliert, daß er technisch über ein Jahr gebrauchsfähig ist, vermindern die Katalysatoren für höhere Alkohole ihre Wirkung nach zwei bis drei Monaten auf weniger als die Hälfte.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einer Mischung von Methylalkohol, höheren Alkoholen und sonstigen sauerstoffhaltigen Stoffen, deren Zusammensetzung von der Kontaktzeit und dem Verhältnis CO : H_2 im Ausgangsgas abhängt (Tabelle 103). Im allgemeinen nimmt die Menge der höheren Alkohole im Verhältnis zum Methanol bei abnehmender Strömungsgeschwindigkeit oder zunehmendem Verhältnis CO : H_2 zu.

Tabelle 103. *Eigenschaften des Rohkondensats der Alkoholsynthese in Abhängigkeit vom Verhältnis CO:H_2 und von der Strömungsgeschwindigkeit.* (Nach NATTA und STRADA.) Druck: 400 atm, Temperatur: 380°, Katalysator: calcinierter Smithsonit, imprägniert mit K_2CO_3 (13,7 % K_2O).

Verhältnis H_2:CO	Kreislaufgeschwindigkeit cm³/Std.	Volumen der leichten Schicht (höhere Alkohole) Prozent	Eigenschaften							
			schwere Schicht				leichte Schicht			
			Dichte	freie Säuren Prozent	gebundene Säuren Prozent	Aldehyde Prozent	Dichte	freie Säuren Prozent	gebundene Säuren Prozent	Aldehyde Prozent
1,0	650	21,0	0,943	1,32	1,44	0,56	0,857	4,36	3,46	1,33
1,6	640	15,7	0,930	2,37	1,11	1,79	0,863	3,95	4,56	0,66
1,6	540	15,4	0,925	1,55	1,61	0,34	0,871	5,00	3,98	0,48
2,0	800	0,1	0,910	1,71	1,79	1,26	—	—	—	—

[1] G. NATTA, M. STRADA: Giorn. Chim. ind. appl. **12** (1930), 169.

*Das Manuskript dieses Artikels war schon bei Kriegsende im Jahre 1945 abgeschlossen. Da aber der Druck des vorliegenden Bandes durch die Nachkriegsverhältnisse verzögert wurde, hat der eine von uns (*RIGAMONTI*) das Manuskript unter Berücksichtigung der wichtigsten Literatur bis 1955 ergänzt.*