

Die Reaktionsabschnitte weisen unterschiedliche Aktivierungsenergien auf. Bei Temperaturanstieg verliert das Diffusionsgesetz an Bedeutung für den Ablauf der Gesamtreaktion, so daß zwischen 1100—1200 °C die Azotierung von Carbid nach Durchlaufen der Induktionsperiode fast ausschließlich durch das monomolekulare Gesetz beschrieben werden kann. Die Druckabhängigkeit der Azotiergeschwindigkeit ist zwischen 50—800 Torr proportional dem Stickstoff-Druck. Die Gesamtreaktion verläuft proportional der Kornoberfläche der Carbid-Pulver.

Das System besteht infolge der Bildung von graphitischem Kohlenstoff bei der Azotierung selbst aus mindestens zwei verschiedenen festen Phasen. Da die Löslichkeit von Calciumcyanamid in Calciumcarbid begrenzt ist und das System eine Mischungslücke aufweist, sind während der Azotierung drei feste Phasen nebeneinander nachzuweisen. Es wird angenommen, daß Stickstoffmoleküle an Phasengrenzflächen entlang in das zu aztierende Calciumcarbid diffundieren, wo sie mit den C_4 -Ionen des CaC_2 unter Bildung von $Ca(CN)_2$ reagieren. Zwischen $Ca(CN)_2$ und $CaCN$, besteht ein Gleichgewicht, das sich mit sinkender Temperatur zu Gunsten von Calciumcyanamid verschiebt.

Die Induktionsperiode ist als der Reaktionsabschnitt zu betrachten, in dem unter Ausscheidung von graphitischem Kohlenstoff genügend reaktionsfähige Zentren gebildet werden, um die Diffusion der Stickstoffmoleküle zu ermöglichen. Das Reaktionsgebiet des logarithmischen Zeitgesetzes wird dadurch gedeutet, daß sich die zur Verfügung stehenden Kristallitkörngrenzen mit fortschreitender Reaktion zusetzen und allmählich für den Transport von N_2 ausscheiden.

A. RIECHE, Wolfen: Die Reaktion von Phenol mit Ligninen und die Herstellung von Lignin-Kondensations-Harzen.

Unter Mitverwendung von Säurelignin¹⁴⁾ und Ligninsulfosäure¹⁵⁾ wurden härbare Kondensations-Harze vom Typ des „Bakelit“ S (W. Z.) hergestellt. Man kann ca. 30 % des Phenols durch Ligninprodukte ersetzen; auch Rohphenole mit 35—40 % Phenol-Gehalt sind brauchbar. Säurelignin der Holzverzuckerung ist in Preßmassen ein schlechter Füllstoff und wird nicht chemisch gebunden. Dagegen hat Ligninsulfosäure eine gewisse Reaktionsfähigkeit, und man kann eine Molekelvergrößerung mit Formaldehyd erreichen. Auch mit Phenol und Phenolkondensations-Harzen kann Ligninsulfosäure durch Formaldehyd verbunden werden, besonders günstig, wenn diese über das basische Kalksalz gereinigt war, wobei man wasserlösliche Harze (als Gerbstoffe verwendbar) und unlösliche erhalten kann, die den Charakter von

¹⁴⁾ DWP. 2547.

¹⁵⁾ DWP. 3232, F.P. 877702.

Kationenaustauschern haben¹⁶⁾. Man kann Säurelignin gegenüber Formaldehyd reaktionsfähig machen, indem man es mit Phenol kondensiert, was sowohl unter Druck bei 200—220 °C als auch ohne Druck bei 170—180 °C mit Schwefelsäure als Katalysator möglich ist. Am wahrscheinlichsten ist die Reaktion von sek. Alkohol-Gruppen oder von Doppelbindungen mit der p-Stellung des Phenols. Das Kondensationsprodukt ist eine schwarzbraune, harzartige Masse, die mit Formaldehyd zu einem thermoplastischen, härbaren Harz weiter kondensiert werden kann. Es kann auf Preßmassen verarbeitet werden.

Aus Fichten- und Buchenholz-Ligninsulfosäure lassen sich durch Erhitzen mit Alkali unter Druck auf 180 °C für Harze brauchbare Abbauprodukte erhalten. Nach Aufklären mit Säure entsteht ein „Lignophenol“. Es besteht wahrscheinlich aus Bruchstücken der Lignin-Molekel mit aliphatischen Hydroxyl-Gruppen, bei denen eine verschiedene Zahl aromatischer Kerne vereinigt ist. Lignophenol läßt sich sauer bei 170 °C oder unter Druck bei 220—230 °C mit Phenol kondensieren. Das daraus durch Formaldehydkondensation entstandene Harz läßt sich zu Preßmassen verarbeiten, die sich durch eine besonders gute Fließfähigkeit auszeichnen. Eine große Verwendungsmöglichkeit besteht in der Herstellung von Bauplatten¹⁷⁾. Etwa 100 t Ligninharz wurden bereits versuchsweise hergestellt. Die Versuche sollen mit Lignin vom Alkaliaufschluß des Holzes weitergeführt werden, was nach Vorversuchen an Schwarzaugelignin und Lignin vom Salpetersäureaufschluß des Holzes möglich erscheint¹⁸⁾.

Die Arbeiten wurden mit den Herren Dr. Gnäctiel und Wittmeyer durchgeführt, die Entwicklung mit der DAG Troisdorf und der Resart-Ges. Mainz.

W. VOSS, Wolfen: Holz als chemische Rohstoffquelle.

An Betriebszahlen wird dargelegt, daß eine Furfurol-Erzeugung aus Buchenholz-Ablauge und wahrscheinlich auch aus einem Vorhydrolysat hinsichtlich des Dampfverbrauchs so ungünstig liegt, daß sie wirtschaftlich der in USA entwickelten Herstellung von Furfurol aus festen pflanzlichen Abfällen unterlegen ist. Es wird über eine neue Variante des alkalischen Aufschlusses vom Buchenholz unter Vorhydrolyse berichtet, bei dem die Vorhydrolyse unter gleichzeitiger Gewinnung von Furfurol ohne zugesetzte Mineralsäure nur durch die im Holz enthaltene Essigsäure unter Dämpfung des lufttrockenen Holzes besorgt wird. Das Verfahren gestattet es, gleichzeitig einen veredelbaren Chemiezellstoff, Furfurol und Essigsäure zu gewinnen und erleichtert die Abtrennung des Lignins in verwertbarer Form ohne die Notwendigkeit des Eindampfens von Ablaugen.

[VB 524]

¹⁶⁾ DWP. 891, USA-Pat. 2266265, DRP. 736502.

¹⁷⁾ DWP. 3346; It. Pat. 403963. ¹⁸⁾ DRP. 725404.

Summer School on the Solid State and Heterogeneous Catalysis

Bristol, 15.—22. Juli 1958

Die Universität Bristol, Abteilung für Physikalische und Anorganische Chemie, veranstaltete eine internationale Tagung über die physikalische Chemie des festen Zustandes und die heterogene Katalyse. Prof. W. E. Garner, Vorstand des Institutes, konnte zahlreiche Teilnehmer aus England, USA, Holland, Frankreich, Italien, Dänemark, Belgien, Deutschland und Österreich begrüßen. Die Vorträge wurden ausschließlich von Herren des genannten Institutes gehalten.

W. E. GARNER: Einführungsvortrag.

Die Tagung behandelt die Eigenschaften des festen Zustandes, der Oberfläche der Festkörper und der Reaktionen an Oberflächen. Allen diesen Gebieten gemeinsam sind folgende Faktoren:

1.) Die Bewegung der Gitterbausteine, besonders derer in den Oberflächenschichten und die Auswirkungen dieser Bewegung auf Oberflächenprozesse.

2.) Die Uneinheitlichkeit der Oberflächen infolge Gitterfehler, Phasengrenzen usw. Ihre Natur kann vom Auftreten der Erscheinungen unter 1.) beeinflußt werden.

3.) Die Natur der chemischen Bindung an der Oberfläche von Metallen und Ionengittern, welche im letzten Falle zu Elektronenleitung, Halbleitung usw. führt.

Bei genügend tiefen Temperaturen kann erwartet werden, daß das Langmuirsche „Schachbrettmodell“ an der Oberfläche vorliegt. Sehr viele Auseinandersetzungen betreffen gegenwärtig den Konflikt zwischen den Theorien der Oberflächenphänomene, die

auf der Heterogenität (Taylor) und jenen, die auf der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen basieren (Langmuir, Roberts). Ebenso ist die Rolle, welche Gitterfehler bei Oberflächen und katalytischen Erscheinungen spielen, ein Gegenstand von Kontroversen.

F. S. STONE: Defekt-Strukturen in Festkörpern. (Allgemeine Übersicht.)

W. E. GARNER: Keimbildung in Festkörpern.

Die Bildung einer neuen festen Phase ist möglich durch a) thermische Zersetzung von Festkörpern, b) Reaktionen von Gasen mit Festkörpern und c) Reaktionen zwischen Festkörpern. Bei diesen Prozessen werden Defekte an der Oberfläche erzeugt. Die Keime neuer Phasen entstehen durch Anhäufung dieser Fehlstellen. Die relative Geschwindigkeit der Diffusion von Ionen auf der Oberfläche in Bezug zur Geschwindigkeit im Inneren spielt dabei zusammen mit der Entstehung von Raumladungen eine wesentliche Rolle. Bei der thermischen Zersetzung von Festkörpern werden in den meisten Fällen Anionen-Defekte an der Oberfläche gebildet. Zwei Typen können unterschieden werden: 1.) die Oberflächenbewegung ist sehr viel größer als die Ionen-Diffusion im Inneren des Gitters (HgO , BaN_x , PbN_x) und 2.) die Oberflächenbewegung ist ungefähr gleich oder kleiner als die Innendiffusion ($LiAlH_4$, PbN_x , $AgBr$?). Die Zersetzung von Salzhydraten bildet einen Sonderfall, da die Defektstellen von dem Verlust an Wassermolekülen abhängen. In diesem Falle tritt häu-

fig die Bildung einer intermediären Zeolith-Struktur früher ein als die Bildung eines Keimes der neuen Phase.

Bei den Reaktionen von Gasen mit Festkörpern führt die Dissociation der Gasmoleküle in Ionen an der Oberfläche zur Ausbildung von Defekten und zur Bildung von Raumladungen. Es wird eine amorphe Schicht an der Oberfläche gebildet, die aus Ionen in verschiedenen Oxydationsstufen besteht. Die Keimbildung der neuen Phase kann in dieser amorphen Schicht, welche eine relativ kleine Dichte hat, infolge der Gegenwart einer großen Zahl von Gitterfehlern vor sich gehen.

T. J. GRAY: Über Halbleitung, Magnetochemie und damit in Zusammenhang stehende Eigenschaften bei Oxyden.

Halbleitung ist besonders unter denjenigen Materialien sehr weit verbreitet, die für das Studium der Reaktionen im festen Zustand von unmittelbarem Interesse sind (Oxyde, Sulfide usw.). Seit den Arbeiten von Schottky, Frenkel, Wagner, Jost u. a. ist es evident, daß es zwischen den Halbleitereigenschaften eines Materials und seinen Fähigkeiten Reaktionen im festen Zustand einzugehen, direkte Beziehungen gibt. Durch Einführung kleinstor, definierter Mengen von Verunreinigungen kann man z. B. Si (echter Halbleiter) in einen Halbleiter vom P-Typ (durch Einführen von Bor) oder N-Typ (durch Einführen von Arsen) überführen. Die Arbeiten der Bell Telephone Laboratorien über Germanium und Silicium sind dabei besonders wichtig. Die Arbeiten von Verwey u. a. haben dazu geführt, daß die Halbleitereigenschaften magnetischer und dielektrischer Materialien durch Einführung von definierten Mengen von Verunreinigungen vorsätzlich verändert werden können.

T. J. GRAY: Das Sintern von Oxyden.

Die alte Annahme, daß die Gitterdiffusion bei Sinterprozessen vorherrscht, trifft nicht zu. Die Tatsache, daß die Eigenschaften bei gegebener Sintertemperatur, Preßdruck usw. einem „Endpunkt“ zustreben, weist auf einen komplizierten Mechanismus eines plastischen Fließens hin. Dazu kommt noch, daß die Sinterung bei Temperaturen beginnt, die weit unter denjenigen liegen, bei der allgemein die Gitterbeweglichkeit als merklich angenommen wird. Daraus ersieht man auch die Bedeutung der Gitterfehler an der Oberfläche. Es ist noch nicht möglich, eine Theorie aufzustellen, die den Sinterprozeß vollständig erfaßt. Dies wird auch dem Mangel an genauen Kenntnissen des Sinterprozesses unter definierten Zuständen und in einer der theoretischen Auslegung zugänglichen Form zugeschrieben. Die Clark-White und Shuttleworth-Machensie-Theorien sind nur teilweise erfolgreich, liefern aber den Grundstock für die weitere Entwicklung.

T. J. GRAY: Oxyd- und Sulfid-Korrosion.

Theorien von Wagner und Mott haben unsere Kenntnisse über den Mechanismus vermehrt. Keine von beiden aber berücksichtigt das Anfangsstadium: Adsorption und Dissociation des Sauerstoffes. Folgende Erscheinungen werden bei der Oxydation stattfinden: 1.) Adsorption des gasförmigen Sauerstoffes, 2.) Dissociation des adsorbierten Sauerstoffes in Ionen, 3.) Bewegung der Sauerstoff-Atome oder Ionen an der Oberfläche, 4.) Ausbildung von Raumladungen, 5.) Diffusion der Metallionen durch die Oxydschicht zur Oberfläche. Komplikationen können durch Korngrenzen, Verunreinigungen, mehrfache Oxydarten, Keimbildung usw. auftreten. Obgleich eine parabolische Beziehung zwischen der Gewichtszunahme durch die Oxydation und der Zeit die allgemeine ist, beobachtet man auch kubische, logarithmische und andere Beziehungen. Wenn in der Oxyd-Schicht durch Differenz der verschiedenen Molvolumina Risse entstehen, beobachtet man eine lineare Beziehung. Bekannt wurde die Wagner'sche Beziehung, die auf einem elektrolytischen Transport basiert. Bei der Oxydation von Legierungen bzw. bei der Sulfid-Korrosion ist der Vorgang noch komplizierter, obgleich man auch hier, ausgehend von der Defektstruktur, ein qualitatives Modell aufstellen kann.

T. J. GRAY: Hochtemperatur-Materialien.

Es wurden in den letzten Jahren zwei neue Arten solcher Materialien entwickelt, die bei hoher Temperatur eine genügende mechanische Festigkeit, Wärmefestigkeit, Temperatur-Wechselbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Einerseits verwendet man Mischsysteme („Cermets“) aus keramischen Materialien (z. B. Al_2O_3) und Metallen (z. B. Cr, Fe) und andererseits Stoffe mit pseudometallischem Charakter, wie Carbide, Nitride und Silicide, welche ihrerseits auch noch mit Metallen gemischt werden können. Dadurch war es möglich, Materialien mit den guten Eigenschaften der Metalle und keramischer Erzeugnisse herzustellen. Gleichzeitig aber traten auch Schwierigkeiten im

Verständnis des Mechanismus dieser Reaktionen im festen Zustand auf. Die meisten dieser Materialien sind außerdem Sinterkörper mit flüssiger Phase und deshalb theoretisch noch schwieriger zu behandeln.

R. C. SEYMOUR: Optische Eigenschaften der Oberflächen.

Optische Messungen der Eigenschaften der Oberflächen und adsorbierte Schichten wurden bisher wenig verwendet, obwohl es dadurch möglich ist, neue Aussagen über den Mechanismus der Adsorption und Katalyse zu erhalten. Man kann einerseits die Änderungen der optischen Eigenschaften der Oberfläche, die durch die Adsorption hervorgerufen werden, untersuchen oder die Änderungen der optischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle. Auch Lumineszenzerscheinungen können zur Untersuchung dienen.

F. S. STONE: Oberflächengröße und Porosität von Festkörpern.

Die Methode der Gasadsorption bei tiefen Temperaturen (Brunauer, Emmett und Teller) wird heute fast überall zur Bestimmung der Oberflächengröße verwendet. Die Aktivität eines Katalysators ist jedoch nicht nur eine Funktion seiner Oberflächengröße. Bei einer Verkleinerung der Oberfläche um 50 % durch Sintern nimmt z. B. die katalytische Wirksamkeit viel stärker ab. In solchen Fällen gewinnt man durch die Bestimmung der Porengrößenverteilung näheren Aufschluß. Diese Verteilung wird meistens ebenfalls durch eine Analyse der Ergebnisse der Gasadsorption bei tiefen Temperaturen erhalten. Vergleiche der Ergebnisse dieser Methode mit Messungen mit dem Quecksilberporosimeter waren zufriedenstellend. Aus der Porengrößenverteilung kann durch Summation die Oberflächengröße bestimmt werden.

D. D. ELEY: Adsorption an Metallen — Experimentelles.

Taylor führte den Begriff der aktivierten Adsorption ein. Die Arbeit von J. K. Roberts an Wolfram-Drähten brachte folgende Ergebnisse für Wasserstoff: a) Er wird in atomarer Form mit negativer Aktivierungsenergie chemisorbiert, b) die Adsorptionswärme fällt von 45 kcal für die ursprüngliche Oberfläche auf 18 kcal für die Adsorption auf einer bereits vorhandenen einmolekularen Schicht. Sauerstoff-Filme werden stärker festgehalten und ihre Natur ist noch unsicher. Die Adsorption von Wasserstoff auf einem Wolfram-Sauerstoff-Film geht langsam vor sich (aktivierte Adsorption?). Diese Feststellungen wurden gefestigt durch die Arbeit von Beeck, welcher die Oberfläche nach der BET-Methode mit Krypton bestimmte. Er fand $\Delta H_{\text{ads}} = 13$ kcal für W-H₂. Die Kontaktpotentialmessungen von Bosworth ergaben, daß sich der Wasserstoff gegen Wolfram negativ verhält. Bisher ist kein Fall bekannt, wo identische Ergebnisse für ein Pulver und einen Film erhalten wurden, wahrscheinlich infolge des Sauerstoff-Gehaltes der Pulver.

D. D. ELEY: Adsorption an Metallen — Theoretisches.

Lennard-Jones betrachtete die Potentialkurven für das Oberflächenhydrid M—H und für den van der Waalschen Komplex M—H₂. Jedes hat ein Minimum in Bezug auf den gasförmigen Wasserstoff. Das erste, tiefe Minimum entspricht der Chemisorption, das zweite, flache der van der Waalschen Adsorption. Beide Minima werden durch einen Wall der Aktivierungsenergie voneinander getrennt. Die Kurve für M—H₂ wurde aus den Beziehungen über Abstoßungs- und Anziehungskräfte konstruiert. Die M—H-Bindung wird als stark covalent vermutet. Sie kann vom Standpunkte der Elektronenbindungstheorie oder der Valenzbindungstheorie der Metalle betrachtet werden. Letzteres führt zu einer halbempirischen Methode zur Berechnung der Chemisorptionswärme. Zwischen den adsorbierten Teilchen bestehen Abstoßungskräfte, die zu einer Abnahme der Adsorptionswärme führen und welche die Form der Adsorptions-Isothermen bestimmen. Die beobachteten Effekte sind oft größer, als sie aus den einfachen elektrostatischen Kräften berechnet werden. Außerdem muß die Uneinheitlichkeit der Oberfläche mit in Betracht gezogen werden.

R. C. SEYMOUR: Theoretische Aspekte der physikalischen Adsorption.

Die physikalische Adsorption ist gegenüber der Chemisorption durch eine kleinere Adsorptionswärme gekennzeichnet. Die Bindung wird durch van der Waalsche Kräfte verursacht, so daß die Adsorptionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle mit der Leichtigkeit, mit welcher sie zu einer Flüssigkeit kondensieren, parallel geht. Moleküle, die mit der Oberfläche zusammenstoßen, verbleiben dort für eine bestimmte Zeit, während solche, die mit bereits adsorbierten Molekülen zusammenstoßen, reflektiert werden.

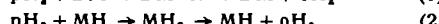
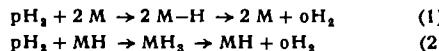
Damit ist im Gebiet der einmolekularen Schicht eine Begrenzung der Adsorption gegeben. Die Isothermen können für diesen einfachen Fall durch kinetische und statistisch-mechanische Methoden berechnet werden, wenn vorausgesetzt werden kann, daß die Oberfläche einheitlich ist und die Moleküle an festen Plätzen adsorbiert sind, also nicht miteinander reagieren. Wird die periodische Struktur der Oberfläche berücksichtigt, so variieren die Bindungen an der Oberfläche und es entstehen Potentialschwellen, die einer Bewegung der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche entgegenstehen. Ist die thermische Energie der Moleküle klein genug, oder sind die Schwellen hoch genug, so sind die Moleküle lokalisiert. In anderem Falle besitzen sie eine Beweglichkeit auf der Oberfläche. Abweichungen von dieser einfachen Art des Adsorptionsverhaltens entstehen durch die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen oder durch die Inhomogenitäten der Oberfläche. Die Ausdehnung der Theorie auf die Mehrschichtenadsorption bringt besondere Schwierigkeiten mit sich.

A. COUPER: Stickstoff-Reaktionen an Metallen.

Kinetische Untersuchungen des Ammoniak-Zerfalls an Eisenkatalysatoren führten zu der Annahme, daß die Desorption der Stickstoff-Atome der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei dieser Reaktion ist. Einwände wurden von Temkin und Pyzhev behoben, nach denen die Desorption der Stickstoff-Moleküle geschwindigkeitsbestimmend ist. Sie leiteten eine Gleichung für die Zersetzungsgeschwindigkeit ab, indem sie Langmuirs Vorschlag wieder einführten, daß die Desorptionsgeschwindigkeit exponentiell und nicht linear von dem Bruchteil der bedeckten Oberfläche abhängt. Die Annahme von Winter, daß der Stickstoff an der Oberfläche mit dem Wasserstoff und Ammoniak in der Gasphase im Gleichgewicht ist, wurde beibehalten. Diese Theorie wurde dahingehend geändert, daß man die Abweichungen vom idealen Verhalten der Gase bei hohen Drücken berücksichtigte. Sie gibt dann die beobachtete Kinetik genau wieder. Der Austausch von markiertem Stickstoff in N₂ an Katalysator-Oberflächen gibt den notwendigen Beweis. Untersuchungen über den Austausch von NH₃ mit Deuterium haben unsere Kenntnisse über diejenigen Reaktionen erweitert, welche bei dem Zerfall und der Synthese nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Die beobachtete Kinetik des Austausches stimmt entweder mit der Theorie einer Wechselwirkung von chemisorbierten NH₃-Bruchstücken mit einem benachbarten D-Atom, dem Farkas-Mechanismus, oder mit der Annahme der Reaktion von NH₃-Molekülen, die in der Gasphase oder physikalisch adsorbiert sind, mit chemisorbiertem Wasserstoff, dem Eley-Rideal-Mechanismus, überein. Gegenwärtig kann man nicht entscheiden, welcher Reaktionsverlauf zutrifft. Adsorptionsmessungen an Eisenkatalysatoren weisen auf eine heterogene Oberfläche hin und diese Feststellung wurde bei der Diskussion der Reaktionskinetik berücksichtigt. Reine Metall-Katalysatoren in Drahtform, als aufgedampfte Filme oder als Pulver, können indessen auch homogen sein, wobei die katalytischen Eigenschaften von der Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen abhängen. Unter den Bedingungen der Zersetzung und Synthese von Ammoniak ist die aktivierte Adsorption von Stickstoff ziemlich sicher der geschwindigkeitsbestimmende Faktor.

D. D. ELEY: p-Wasserstoff- und Deuterium-Austauschreaktionen.

1.) p-Wasserstoff-Umwandlung: Bei dem chemischen Mechanismus werden zwei Typen des Reaktionsverlaufes diskutiert:



Mechanismus (1) wird wirksam sein, wenn man eine rasche Dissoziation und Wiedervereinigung der H₂-Moleküle nachweisen kann, wie z. B. an Metallen bei hoher Temperatur. Er wird aber nicht stattfinden, wenn die Adsorptionswärme so groß ist, daß die Wiedervereinigung langsam vor sich geht, wie es Eley und andere an Metallen bei tiefen Temperaturen (z. B. -100 °C) fordern. Trapnell und Rideal nehmen an, daß Mechanismus (1) auch bei tiefen Temperaturen, infolge einer kleineren Adsorptionswärme in der einmolekularen Schicht, leicht stattfindet. Die Argumente für die verschiedenen Mechanismen gründen sich auf a) die Größen der absoluten Geschwindigkeit, b) die Wirkung von Giften, bes. Stickstoff, c) die Druckabhängigkeit.

2.) Austauschreaktionen mit Hydriden: Es wird zwischen gesättigten Hydriden, wie NH₃, CH₄, C₂H₆, bei welchen man einen Dissoziations-Mechanismus annimmt, und zwischen ungesättigten Substanzen, wie C₂H₄, bei welchen ein Assoziations-Mechanismus stattfinden wird, unterschieden. Bei den gesättigten Hydriden fanden Morikawa, Benedict und Taylor an Ni-Kataly-

satoren eine Aktivierungsenergie von 28 kcal für CH₄ + D₂ und von 19 kcal für CH₄ + CD₄. Sie vermuten folgende Dissoziationen:



Wright und Taylor vermuten Zwischenzustände wie CH₂D₂. Diese Arbeit wurde bei Temperaturen von über 100 °C an auf einer Unterlage befindlichem Nickel vorgenommen. Kembal arbeitete mit aufgedampften Ni-Filmen bei über 200 °C. D₂ wurde stärker als CH₄ adsorbiert, und die Adsorption von CH₄ erforderte eine Aktivierungsenergie von 10 kcal. Ein allgemeiner Überblick ergibt, daß geschwindigkeitsbestimmend die Chemisorption der Kohlenwasserstoff-Moleküle ist.

HV

A. COUPER: Der heterogene Wasserstoffperoxyd-Zerfall.

Der mögliche Reaktionsverlauf wurde ursprünglich aus dem Studium der homogenen Katalyse dieser Reaktion durch Eisen-Ionen erklärt. Man kann drei Typen unterscheiden. Der erste, die Reaktion über aktive Peroxyd-Zwischenzustände, ist beschränkt auf homogene Reaktionen. Der zweite Typ beruht auf der oxydierenden und reduzierenden Eigenschaft der H₂O₂-Moleküle, die eine abwechselnde Oxydation und Reduktion des Katalysators möglich machen. Der dritte Typ ist mit dem zweiten eng verknüpft und liegt in der Fähigkeit des H₂O₂ Kettenreaktionen einzugehen. Die Zersetzung des H₂O₂ durch Halogen-Halid-Systeme geschieht wahrscheinlich nach dem zweiten Mechanismus. Ob dabei freie Radikale entstehen, ist nicht sicher. Die Reaktionen von Fe(II)- und Fe(III)-Ionen mit H₂O₂ sind freie Radikal-Reaktionen, verbunden mit einem Kettenmechanismus. Eine Theorie für den heterogenen Zerfall an Metalloberflächen wurde von Weiss vorgeschlagen. Durch den Übergang eines Elektrons vom Metall zu einer H₂O₂-Molekel wird unter Bildung eines freien Radikales die Kettenreaktion eingeleitet. Sie schreitet dann fort und ist durch ihre hohe Adsorptionsenergie auf die Oberfläche beschränkt. Versuche an Legierungen als Katalysatoren stehen in Übereinstimmung mit diesem Mechanismus. Die Reaktion von Permanganat mit H₂O₂ leitet zu der katalytischen Zersetzung des Peroxydes durch kolloides MnO₂ und allgemein durch Oxyde über. Diese Reaktionen wurden in Lösung untersucht. Es ist dabei wenig über die Adsorption des H₂O₂ bekannt. Es wurde gezeigt, daß die Zersetzung des H₂O₂ im Dampfzustand in Glas- und Quarzgefäßen eine heterogene, mit einer sehr kleinen Aktivierungsenergie verbundene Reaktion ist und daß die Reaktion durch das Überziehen der Gefäße mit Wachs oder durch Adsorption von Sauerstoff oder Stickstoff behindert wird.

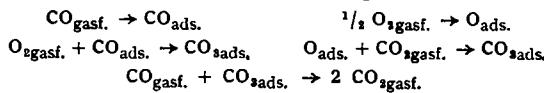
D. D. ELEY: Katalytische Hydrierung von Äthylen.

Die Hydrierung von Äthylen wurde meistens an Nickel untersucht. Bei bis zu 156 °C ist die Geschwindigkeit v_H ~ p_E⁰p_H¹, bei einer Aktivierungsenergie E ≈ 10 kcal, welche aber bei ca. 120 °C zu fallen beginnt. Die Reaktionsgeschwindigkeit geht bei ca. 130–200 °C durch ein Maximum. In Übereinstimmung mit Zur Strassen fällt die „optimale Temperatur“, wenn der Partialdruck des Äthylen verkleinert wird. Über 200 °C gilt: v_H ~ p_E¹p_H¹; beide Gase werden schwach adsorbiert. Diese Kinetik läßt zwei Arten von Plätzen vermuten: Eine Art, die mit Äthylen gesättigt ist, und eine zweite, die mit Wasserstoff schwach bedeckt ist. Andererseits gilt bei Kupfer bei Zimmertemperatur: v_H ~ p_H¹p_E^{-1/2}, was auf eine Konkurrenz bei der Adsorption zwischen Äthylen und Wasserstoff schließen läßt. Auf die abweichende Kinetik p_E¹p_H⁰ bei Cyclopropan wird hingewiesen. Der Austausch von Atomen zwischen D₂ und C₂H₄ an Nickel folgt einer ähnlichen Kinetik wie bei der Hydrierung: p_E⁰p_D¹, mit einer größeren Aktivierungsenergie von 18,6 kcal. Beeck hat durch Versuche an aufgedampften Ni-Filmen gefunden: a) Der Wasserstoff besetzt zwei, das Äthylen aber vier Plätze. Beeck fordert daher eine Dissoziations-Adsorption: C₂H₄ → *C₂H₂* + 2 H*. (*C₂H₂* = adsorbierter „acetylenischer“ Komplex), b) das gasförmige Äthylen reagiert rasch mit dem chemisorptiv gebundenen H und gibt Äthan, c) der gasförmige Wasserstoff reagiert nur sehr langsam mit dem „acetylenischen“ Komplex unter Bildung von Äthan und Polymeren. Beecks Theorie sagt aus, daß die Katalysatoroberfläche hauptsächlich mit adsorbierten acetylenischen Komplexen und der Rest der Oberfläche mit Wasserstoff bedeckt ist. Das Äthan wird durch die Reaktion des gasförmigen Äthylen mit dem chemisorptiv gebundenen Wasserstoff gebildet.

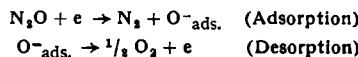
F. S. STONE: Die Katalyse der CO-Oxydation und des N₂O-Zerfalles an Oxyden.

Die ersten Untersuchungen über die katalytischen Fähigkeiten von Metalloxyden behandelten z. B. die Beimischung anderer Oxyde, den Effekt bei der Vergiftung und die Uneinheitlichkeit der Oberfläche gegenüber der Chemisorption. Durch die Ent-

wicklung der Untersuchungen über die elektronischen Eigenschaften der Oxyde und des Wagner-Schottky-Modells über die Festkörper ergab sich ein neuer Aufschwung bei der Untersuchung der Eigenschaften der Oxyde als Katalysatoren. Es werden die einfachen Fälle: Oxydation des CO und der Zerfall von N_2O besprochen. Der Einfluß der Elektronenstruktur des Festkörpers auf die Adsorption und Desorption von Sauerstoff wird diskutiert. Dabei darf nicht übersehen werden, daß der Mechanismus nicht nur rein elektronisch ist und daß z. B. die Fähigkeit der Bildung von Anionen-Fehlstellen auch sehr wichtig ist. Im Falle der Oxydation von CO kann der Reaktionsmechanismus bei einem gegebenen Katalysator auch von dem Temperaturbereich abhängen, in welchem die Reaktion stattfindet. Mögliche Reaktionen bei der CO-Oxydation bei tiefer Temperatur sind:



Durch Einbauen anderer Oxyde in den Katalysator (NiO) wird die Aktivierungsgenergie verändert. Beim N_2O -Zerfall wird folgender Mechanismus angenommen:



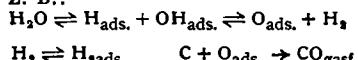
Die Desorption geht langsamer vor sich als die Adsorption.

F. S. STONE: Die katalytische Crackung von Kohlenwasserstoffen.

Bis jetzt sind zwei Reaktionstypen bekannt. Der erste Typus, welcher bei Abwesenheit irgend eines Katalysators vor sich geht, führt über den freien Radikal-Mechanismus, wie es Rice und Kossiakoff dargetan haben (z. B. über CH_3 oder C_2H_5). Der zweite Reaktions-Typus wird bei Gegenwart von $SiO_2-Al_2O_3$ -Katalysatoren beobachtet, und die Zusammensetzung der Produkte zeigt wenig oder keine Beziehung zu den Produkten, die man bei der thermischen (freien Radikal) Crackung erhält. Untersuchungen haben ergeben, daß der $SiO_2-Al_2O_3$ -Katalysator eine saure Natur zeigt. Ferner wurde gefunden, daß der Grad seines Säurecharakters ein zuverlässiges Maß für seine Aktivität ist. Man kommt zu der Ansicht, daß die Tätigkeit des Katalysators darin besteht, Kettenreaktionen einzuleiten, bei welchen die aktiven Zwischenzustände Carbonium-Ionen des Kohlenwasserstoffes sind, der gespalten wird. Dabei ergeben sich Produkte, die reich an Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten sind. Bei der katalytischen Crackung entsteht außerdem Kohlenstoff, der, wenn er sich anhäuft, den Katalysator vergiftet. Die dadurch notwendige häufige Regeneration des Katalysators bei hoher Temperatur begrenzt seine Lebensdauer.

R. C. SEYMOUR: Reaktionen an Kohlenstoff.

Von den Reaktionen von oxydierenden Gasen mit Kohlenstoff werden diejenigen von Wasserdampf und CO_2 herausgegriffen. Zuerst wird eine Molekel von Wasserdampf oder CO_2 durch den Übertritt eines Sauerstoff-Atomes zur Oberfläche des Kohlenstoffes zerstetzt. Dieses Sauerstoff-Atom reagiert dann mit einem Kohlenstoff-Atom und verläßt die Kohlenstoff-Oberfläche als gasförmiges CO. Z. B.:



In beiden Fällen wird als Folge der mikrokristallinen Struktur des Kohlenstoffes nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Ober-

fläche beansprucht, da nur ein kleiner Anteil der Oberflächenatome, die an den Ecken gelegen sind, wegen ihrer schwachen Bindung zum Rest des Festkörpers besonders reaktiv ist. Dampf und CO_2 reagieren aber mit verschiedenen Teilen der Oberfläche des Kohlenstoffes. Ähnliches liegt auch bei der Reaktion von Sauerstoff bzw. N_2O mit Kohlenstoff vor. Die Wassergas-Reaktion schließt weitere Komplikationen ein. Reaktionen von diesem Typus werden durch Verunreinigungen im Kohlenstoff katalysiert.

E. B. MAXTED: Allgemeine Einführung über Katalysatorgifte.

Es werden die Vergiftungsscheinungen bei metallischen Katalysatoren, insbes. durch Substanzen, die die nichtmetallischen Elemente der V. und VI. Nebengruppe enthalten, behandelt. Giftwirkung tritt auf, wenn die Molekel der Substanz ein freies Elektronenpaar enthält, da dadurch eine starke chemisorptive Bindung an den Katalysator gegeben ist. So zeigen z. B. SO_3^{2-} , NH_3 , Me_2S usw. Giftwirkung, nicht aber SO_4^{2-} oder NH_4^+ . Die spezifische Giftwirkung ist eine Funktion der mittleren Dauer der Adsorption des Giftes auf der Katalysatoroberfläche und des Größenfaktors, der ein Maß für die effektive Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch die adsorbierten Molekülen des Giftes ist.

E. B. MAXTED: Die Unschädlichmachung von Katalysatorgiften.

Die Unterdrückung des Giftcharakters durch chemische Methoden wird so vorgenommen, daß man die freien Bindungslektronen des Giftes auf eine andere Weise besetzt, so daß die Fähigkeit, eine feste chemisorptive Bindung mit der Katalysatoroberfläche einzugehen, verschwindet. So wird z. B. Cystin durch Anlagerung von zwei Atomen Sauerstoff am Schwefel entgiftet (durch Behandlung mit Persulfat oder Perphosphat usw.). Diese Methode kann auch benutzt werden, um vergiftete Katalysatoren zu regenerieren. Die Entfernung eines adsorbierten Giftes von einem vergifteten Katalysator durch einfache Desorption (Auswaschen) ist mit Rücksicht auf seine Einfachheit und unerwartete Wirkung von Interesse. Es findet dabei keine Änderung des chemischen Charakters des Giftes statt und die Methode wird dort angewendet, wo eine chemische Entgiftung nicht möglich ist. Bedingung ist jedoch, daß die adsorptive Bindung des Giftes an den Katalysator nicht in einen irreversiblen Zustand übergegangen ist (z. B. Sulfid-Bildung bei $Pd-SH_2 \rightarrow PdS + H_2$).

E. B. MAXTED: Synthese organischer Substanzen durch katalytische Methoden.

Die neueren Richtungen vieler katalytischer Reaktionen lassen sich einteilen in: Reaktionen, bei welchen bei Olefinen eine Seitenkette eingefügt wird, und in Oxydationsreaktionen. Die Hauptmethode, ein C-Atom an ein α -Olefin unter Bildung eines Aldehydes oder Alkohols anzufügen, besteht bei der sog. Oxo-Reaktion, wobei an der Doppelbindung katalytisch die Hydroform in einem Gemisch von Olefinen mit Wasserstoff und CO gebildet wird. Die Reaktion ist auch mit einem reinen Olefin möglich, z. B. Äthylen. Sie wird besonders beim Fischer-Tropsch-Verfahren auf Olefine oder Olefingemische angewendet, womit dieses Verfahren zu einer wesentlichen Quelle für aliphatische Chemikalien wird.

Außerdem fanden in 4 Abendsitzungen folgende Vorträge statt: **P. Zweitering** (Limburg/Holland): Adsorption von Stickstoff auf Eisenkatalysatoren. **C. F. Frank** (Bristol/England): Einige physikalische Aspekte über die feste Oberfläche. **K. Torkar** (Graz/Osterreich): Die Anwendung der Mischkörper-Theorie auf Sinterprozesse. **Dunning** (Bristol/England): Keimbildung und Kristallwachstum. **To. [VB 500]**

Internationaler Kongreß für Mikrobiologie in Rom

Am 6. 9. 1953 wurde in der Aula der Universität in Rom der Kongreß eröffnet, an dem mehrere 1000 Wissenschaftler aus allen Ländern der Erde teilnahmen. Innerhalb von 6 Tagen wurden 1027 Vorträge gehalten, wobei zusammenfassend in Symposien und in 22 parallel laufenden Sektionen über alle Gebiete der Mikrobiologie berichtet wurde. Einige der chemisch interessanten Probleme seien im folgenden kurz referiert.

M. BARBIER und **E. LEDERER**, Paris: Über die Mycoläuren aus *Mycobacterium smegmatis*.

Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd konnten drei Säuren aus *M. smegmatis* (Stamm Nr. 8151 der National Collection, Lister Institute London) isoliert werden, die α , β - und γ -Smegmamycolsäuren. Sie entsprechen der Formel $C_{65}H_{106}O_4 \pm 5CH_2$ und enthalten kein Methoxyl. Das Molekulargewicht ist wahrscheinlich 1228, durch Titration wurde gefunden: 1220—1250. Die

Schmelzpunkte für die freien Säuren und einige Derivate konnten bestimmt werden.

Oxydation mit CrO_3 , Dehydrierung, Ozonisation und Absorption wurden besprochen. Es scheint nach sämtlichen Befunden, als ob die Mycolsäuren vom Typus *humanus* und *bovinus* der *M. tuberculosis* durch Kondensation von zwei Molekülen Hexacosansäure mit 2 Molekülen einer C_{14} - oder C_{18} -Säure^{1,2)} gebildet werden, während die Mycolsäuren von *M. phlei*³⁾ und *M. smegmatis* durch Kondensation von 2 Molekülen Tetraacosansäure mit 2 Molekülen einer C_{14} - oder C_{18} -Säure gebildet werden.

¹⁾ E. Lederer, Chimie et Biochimie des Lipides Mycobactériens. Rapport au 2ème Congrès International de Biochimie, Paris 1952. J. Asselineau, E. Lederer: Chimie des Lipides bactériens, Progrès de la Chimie des substances naturelles. Vol. 10, Springer, Wien, im Druck.

²⁾ J. Asselineau, Bull. Soc. Chim. France 1953, 427.

³⁾ M. Barbier, E. Lederer, Biochim. Biophys. Acta 9, 330 [1952].