

## 2. A. Mittasch: Bemerkungen zur Katalyse,

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 21. Oktober 1925.]  
(Eingegangen am 14. November 1925.)

Ich bin der ehrenvollen Aufforderung gern gefolgt, an dieser bedeutsamen Pflegestätte chemischer Forschung über Katalyse zu sprechen, über ein Gebiet, das mich mit einer zunehmenden Zahl von Mitarbeitern seit zwei Jahrzehnten in einem Forschungslaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik beschäftigt. Eine Systematik oder auch eine durchgeführte Theorie der katalytischen Vorgänge werden Sie von einem Manne der Technik, der sich mit der Ausarbeitung katalytischer Reaktionen für die Zwecke der industriellen Praxis befaßt, nicht erwarten; andererseits will ich auch nicht eine übersichtliche Darstellung der Entwicklung der Katalyse in der chemischen Industrie geben<sup>1)</sup>. Statt dessen sollen Ihnen nur zwanglose Bemerkungen geboten werden, und zwar teils wissenschaftlicher, teils technisch-praktischer Art, davon ausgehend, wie man in der chemischen Praxis die Katalyse sieht, und wie man dort von ihr in bestimmten Fällen Gebrauch macht. Dabei wird, meiner eigenen Betätigung entsprechend, eine bestimmte Form der Katalyse, nämlich die Oberflächen-Katalyse oder noch genauer die durch feste Körper katalytisch verursachte Reaktion von Gasen im Vordergrund stehen.

Es ist bekannt, daß der Name „Katalyse“ von Berzelius (1836) stammt, und daß dieser unter einem katalytischen Vorgang einen solchen verstand, bei dem ein Körper durch seine bloße Gegenwart eine Reaktion hervorruft, die ohne ihn nicht stattfindet, und es ist ferner bekannt, daß W. Ostwald 1901 die Katalyse definiert hat als die Beschleunigung eines an sich stattfindenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines scheinbar unbeteiligten Körpers<sup>2)</sup>. Sie wissen ferner auch, daß die Kenntnis katalytischer Vorgänge in viel frühere Zeiten zurückreicht als die eingehende Beschäftigung mit dem Wesen dieser Vorgänge; es seien nur einige Namen genannt: Parmentier (1781), Clément und Désormes (1806), Thénard (1818), H. Davy, Döbereiner, Dulong (1823), Mitscherlich (1834)<sup>3)</sup>. Immerhin waren die genannten Forscher größtenteils sich schon darüber klar, daß hier etwas ganz besonderes, nämlich eine Wirkung lediglich durch Berührung oder „Kontakt“ vorliegt. Von Döbereiners Schriften ist zu sagen, daß sie geradezu eine Fundgrube zahlreicher katalytischer Fälle und katalytischer Gesichtspunkte sind. Es wird nicht allgemein bekannt sein, daß bei Döbereiner, so weit ich sehen kann, die ersten Angaben über eine Ammoniak-Katalyse aus den Elementen zu finden sind<sup>4)</sup>. Es heißt

<sup>1)</sup> vergl. hierzu die Zeittafel am Schluß, die eine Anzahl wichtigerer Daten enthält.

<sup>2)</sup> W. Ostwald, Abhandlungen und Vorträge [1916], S. 79: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“ (Der besondere Fall der Autokatalyse ist hierbei nicht berücksichtigt.)

<sup>3)</sup> vergl. die Zeittafel über die Entwicklung der katalytischen Forschung (S. 34).

<sup>4)</sup> Den ersten Versuch einer Synthese des Ammoniaks überhaupt hat wohl der Herzogl. Braunschweig.-lüneburg. Bergrat und Chemieprofessor Georg Friedrich Hildebrandt ausgeführt, indem er Stickstoff-Wasserstoff-Gemische tagelang über Wasser stehen ließ und sodann auf das Vorhandensein von Ammoniak prüfte; s. Crells Annalen 1, 303 [1795].

da<sup>5)</sup>, daß, wenn man Platinschwamm, der mit Wasserstoff gesättigt ist, mit Luft zusammenbringt, der Sauerstoff sich mit dem absorbierten Wasserstoff verbindet; genügt der Sauerstoff nicht zur Bindung des gesamten Wasserstoffs, so soll sich der Überschuß mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbinden. Wie wir heute wissen, entsteht unter den von Döbereiner benutzten Versuchsbedingungen kein Ammoniak. Vermutlich hat Döbereiner seinen Irrtum später selber erkannt; jedenfalls ist er auf die Angelegenheit nicht zurückgekommen.

Aus der Zeit von Berzelius sind weiter die Namen Liebig und Kuhlmann hervorzuheben. Von Liebig ist kurz zu sagen, daß er im Streit mit Berzelius eigenartige Gesichtspunkte für die Übertragungs-Katalyse (Mitschwingung) entwickelt hat. Kuhlmann andererseits ist durch seine katalytische Herstellung von Stickoxyd aus Ammoniak und Luft-Sauerstoff mittels Platins bekannt geworden<sup>6)</sup>. Auch Schönbein darf nicht vergessen werden, der den katalytischen Vorgängen mit großer Liebe und hervorragendem Spürsinn nachgegangen ist, so daß noch eine spätere Zeit oft und in glücklichster Weise auf seine Arbeiten zurückgegriffen hat.

Betrachten wir den neueren Zustand der katalytischen Forschung, wie er von ungefähr 1900 ab durch Männer wie Ostwald, Nernst, Haber, Bodenstein, Bredig, Sabatier, Willstätter, Heinrich Goldschmidt, Paal, Wieland, Ipatiew, Baker und viele andere herbeigeführt wurde, und wie er sich gegenwärtig im In- und Ausland in den Arbeiten weiterer hervorragender Chemiker sowie in zahlreichen industriellen Auswirkungen darstellt, so wird es sich bei der Überfülle des Stoffes empfehlen, einige wenige Momente herauszugreifen, die den Fortschritt gegenüber der älteren Zeit vor 1900 zu kennzeichnen geeignet sind. So möchte ich, jedoch immer mit dem eingangs gekennzeichneten Vorbehalt subjektiver praktischer Einschätzung, folgende Sätze aufstellen:

I. Der Kreis nicht nur der katalytischen Reaktionen, sondern auch der Kreis der Katalysatoren selbst hat sich im Laufe der Zeit gewaltig erweitert.

II. Eine besonders hervorragende Rolle spielen heute Stoff-Gemische als Katalysatoren.

III. Die Katalyse ist aus dem Bereich qualitativer Feststellungen immer mehr in das Stadium quantitativer Messungen gelangt, die eine exakte Theorie der Katalyse zu begründen und neue Fortschritte herbeizuführen geeignet sind.

#### I.

In der Katalyse, d. h. namentlich in der Katalyse von Gas-Reaktionen durch feste Körper hat lange Zeit das Platin, das zuerst von H. Davy und von Döbereiner benutzt worden war, als Katalysator schlechthin gegolten, während andere Stoffe nur gelegentlich für katalytische Vorgänge geprüft und verwendet wurden. Wie anders heute, wo uns aus der Fülle der Elemente nur wenige katalytisch unbrauchbar erscheinen! Alle

<sup>5)</sup> A. ch. [2] 24, 93 [1823].

<sup>6)</sup> Kuhlmann hat auch als erster den oben erwähnten Irrtum von Döbereiner hinsichtlich einer Ammoniak-Synthese mittels Platins richtiggestellt. — Die katalytische Ammoniak-Oxydation mittels Platins ist nach 1900 bekanntlich von W. Ostwald weiter verfolgt und technisch ausgestaltet worden.

jeweils in fester Form vorliegenden Elemente und Verbindungen (Oxyde, Nitride, Sulfide, Chloride, Silicate und sonstige Salze) können so an sich für die Herbeiführung von Gas-Katalysen in Betracht kommen. Freilich gilt dies nicht in dem Sinne, daß alle Kontaktmassen bei allen Reaktionen wirksam wären — so leicht macht uns Chemikern die Natur die Arbeit nicht —, sondern es gilt hier bekanntlich in hohem Maße die Regel der spezifischen katalytischen Wirkung, wonach die Wirkung der einzelnen Stoffe individuell ausgeprägt ist<sup>61)</sup>, so daß in der Regel jede Reaktion ihre eigenen und vor allem jede Reaktion ihre eigenen besten Katalysatoren hat<sup>7)</sup>. In welcher Weise chemische Reaktion und Katalysator im Einzelfall einander zugeordnet sind, darüber kann man bekanntlich bisher kaum je etwas Bestimmtes voraussagen, vielmehr ist man durchaus auf den Versuch angewiesen, und man kann aus dem schon Bekannten nur insofern vielfach eine Erleichterung der experimentellen Arbeit entnehmen, als für einzelne Teilgebiete gewisse empirische Regeln gelten. So stehen bekanntlich für katalytische Oxydationen bestimmte Metalle und Oxyde wie Platin, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd, Manganoxyd, Vanadinoxyd usw. im Vordergrund, für Hydrogenationen andere Katalysatoren wie Palladium und Nickel, während für Hydratationen oder Chlorierungen u. dergl. wieder andere Stoffe verwendet werden. Auch im einzelnen bestehen gewisse besondere, wenn auch nicht sehr zuverlässige Regeln. Dabei ist es immer gut, sich von vorgefaßten Meinungen nach Möglichkeit freizuhalten, und eine neue katalytische Erfindung kommt vielfach dadurch zustande, daß man den Zaun der Vorurteile durchbricht und für einen bestimmten katalytischen Zweck Substanzen verwenden lernt, die bisher für diesen Zweck unbeachtet blieben; es sei beispielsweise an die Benutzung von Osmium und Uran für die Ammoniak-Katalyse durch Haber<sup>7a)</sup> hingewiesen.

Das Resultat der Entwicklung ist also gewesen, daß das Platin aus seiner beherrschenden Stellung verdrängt worden ist, und wenn man insbesondere den Weg der katalytischen Praxis verfolgt, von Davy und Döbereiner über Deacon und Clemens Winkler bis zu Knietsch, Sabatier, Normann, Haber, Bosch und den von diesen und zahlreichen anderen Forschern angeregten und geschaffenen mannigfachen katalytischen Industriezweigen unserer Tage, so zeigt sich deutlich, wie neben dem Platin und Palladium die verschiedensten anderen Elemente des Periodischen Systems nebst ihren Verbindungen zur Geltung gelangen. Will man dabei heute die Elemente in bezug auf ihren katalytischen Wert vergleichen, so wird man

<sup>61)</sup> So zeigen sich bei Gasreaktionen ja häufig sehr merkliche Unterschiede schon je nach dem Gefäßmaterial, vergl. z. B. Hinshelwood, Soc. 127, 1105 [1925].

<sup>7)</sup> Aus dem Bereich der Stickstoff-Bindung seien folgende Fälle katalytischer Beschleunigung angeführt: Cyanid-Bildung aus Alkali, Kohle und Stickstoff mit Eisen als Katalysator, Cyanamid-Bildung aus Calciumcarbid und Stickstoff mit Chlorcalcium und anderen Chloriden (Polzeniusz, D. R. P. 163320 von 1901), Bildung von Titanitrid aus Titansäure, Kohle und Stickstoff mit Zufügung von Alkalisalzen (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 203750; Bosch, Amer. P. 957842), Darstellung von Siliciumnitrid aus Kieselsäure, Kohle und Stickstoff mit Metallen oder Metallverbindungen (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 234129; Bosch und Mittasch, Amer. P. 1054901), und von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff in Gegenwart von Eisen usw. (Serpek, Amer. P. 888044 [1908]; Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 243839; Bosch und Mittasch, Amer. P. 1027312).

<sup>7a)</sup> s. Vorträge Haber, Z. Ang. 27 473 [1914], Naturwissenschaften 10, 1041 [1922].

vielleicht, namentlich sofern man die anorganische Großindustrie im Auge hat, den Metallen der Eisengruppe, insbesondere dem Eisen selbst den ersten Preis zuerkennen. Tatsächlich ist es wohl das Eisen, das von allen Metallen in der technischen Katalyse verhältnismäßig die größte Zahl wichtiger Anwendungsfälle aufweist. Dabei kommt es allerdings sowohl beim Eisen wie auch bei jedem sonstigen katalysierenden Stoffe sehr darauf an, daß der Katalysator in der geeignetsten physikalischen und chemischen Form verwendet wird, und der Eingeweihte weiß, wieviel Mühe und Sorgfalt bei beliebigen Katalysen, z. B. zur Hydrogenisation oder Oxydation, sowohl im Laboratorium wie im Fabrikbetrieb darauf verwendet wird, jeweils diese geeignetste und wirksamste Form mit oder ohne Verwendung von Träger-substanzen zu finden.

## II.

Sehr weit zurück zu verfolgen ist die Beobachtung, daß es bei der Tauglichkeit eines Stoffes für katalytische Zwecke außerordentlich stark auf die Reinheit des Stoffes ankommt<sup>8)</sup>, und insbesondere von Knietsch<sup>9)</sup>, Bredig<sup>10)</sup> und Bodenstein ist die schädliche Wirkung gewisser kleinster Verunreinigungen auf katalytische Vorgänge in epochemachenden Arbeiten festgestellt worden. Diese Erscheinung der Vergiftung der Kontaktwirkung, wie man auf Grund biologischer Analogie die Hemmung oder Aufhebung der Katalyse durch Fremdstoffe bezeichnet, ist natürlich gerade technisch von ausschlaggebender Bedeutung, da man hier oft monate- und jahrelang die katalytische Wirkung mit dem gleichen Kontakt unverändert weiterführen möchte; und es gibt Fälle, wo die Auffindung und Überwindung eines Kontaktgiftes für eine bestimmte Reaktion gleichbedeutend ist mit der Schaffung der Möglichkeit, diese Katalyse im großtechnischen Maßstabe auszuführen. Es sei an die zuerst von uns in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gemachte Beobachtung erinnert, daß reines Eisen durch die Gegenwart sehr geringer Schwefel-Mengen für die Ammoniak-Katalyse untauglich wird, so daß also bei der praktischen Durchführung dieser Katalyse Schwefel in elementarer oder gebundener Form völlig ferngehalten werden muß<sup>11)</sup>.

Jüngerem Datums als die Kenntnis der Kontaktgifte ist die planmäßige Beschäftigung mit dem positiven Gegenstück zu der Erscheinung der Kontaktvergiftung, nämlich mit der Erscheinung, daß ein Katalysator durch die Gegenwart bestimmter Fremdstoffe, die an sich für die fragliche Reaktion gar nicht katalytisch wirksam zu sein brauchen, in seiner Wirksamkeit verstärkt oder, wie wir sagen, „aktiviert“ wird. Derartige Abweichungen von der Additivität der Wirkung von Stoff-Gemischen bei der Katalyse sind in einzelnen Fällen allerdings schon länger bekannt, so bei M. Traube (1884), Price (1898)

<sup>8)</sup> vergl. H. Davy [1817] über die Wirkung von Schwefel und dergl. auf die Knallgas-Katalyse des Platins. Faraday, Pogg. Ann. **33**, 156 [1834]; Schönbein, J. pr. **29**, 238 [1843].

<sup>9)</sup> Knietsch, B. **34**, 4069 [1901]. Vortrag über die Kontakt-Schwefelsäure.

<sup>10)</sup> Bredig, Anorganische Fermente [1901]; siehe auch Loevenhart und Kastle, Am. **29**, 397, 563 [1903].

<sup>11)</sup> Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 254344 und 263612.

und Brode<sup>12)</sup> (1901). Eine eigentliche systematische Weiterverfolgung dieser Erscheinung, insbesondere in der Richtung einer zielbewußten Anwendung auf die Durchführung von Gasreaktionen in der Technik findet sich aber zuerst bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Arbeiten, die von 1910 ab ausgeführt wurden. Es war dies bei den Versuchen über den möglichen Ersatz der von Haber mit so großem Erfolg für die Ammoniak-Synthese verwendeten Metalle Uran und Osmium durch das billige Eisen. Auf Veranlassung von Carl Bosch wurde dieser Ersatz, der für die Entwicklung der geplanten neuen Industrie von der allergrößten Bedeutung war, von uns eingehend studiert, und es wurde dabei, abgesehen von der schon erwähnten Beobachtung der Notwendigkeit des Fernhaltens von Kontaktgiften wie Schwefel, als grundlegendes positives Ergebnis festgestellt, daß das Eisen durch zahlreiche Beimengungen metallischer oder oxydischer Art in seiner katalytischen Wirkung in bezug auf Stärke und Dauerhaftigkeit verbessert wird<sup>13)</sup>.

Ähnliches gilt von anderen Metallen, die ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch zu Ammoniak vereinigen können, z. B. Molybdän<sup>14)</sup>. Die Erscheinung der Aktivierung läßt sich durch folgendes Beispiel illustrieren: Es wird einerseits eine Lösung von Eisennitrat allein, andererseits eine solche unter Zusatz von 5% Aluminiumnitrat mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abgetrennt, getrocknet und in einen elektrisch geheizten Hochdruck-Ofen gefüllt; sodann wird bei 500<sup>0</sup> unter einem Druck von 100 Atmosphären ein reines Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch übergeleitet. Nach dem anfänglichen Reduktionsstadium setzt in beiden Fällen eine Ammoniak-Bildung ein; diese ist im Falle des reinen Eisenoxyds geringfügig, schwankend und namentlich mit der Zeit rasch abnehmend, in dem Falle des tonerde-haltigen Eisens dagegen bedeutend und dabei praktisch konstant. Erst durch die Beobachtung dieser Aktivierungsfähigkeit war die Möglichkeit einer Durchführung der Hochdruck-Synthese des Ammoniaks mit Eisen im großtechnischen Dauerbetrieb gegeben<sup>15)</sup>, und es muß hervorgehoben werden, daß von dieser bei uns gefundenen Tatsache der vorzüglichen katalytischen Wirkung bestimmter Stoff-Gemische bei der Ammoniak-Synthese nicht nur in dem Oppauer und dem Merseburger Werk der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Tag für Tag und Jahr für Jahr praktischer Gebrauch gemacht wird, sondern, soviel wir sehen, auch im Auslande da, wo von fremder Seite gegen-

<sup>12)</sup> Brode, Ph. Ch. **37**, 257 [1901]; Bredig, Ph. Ch. **31**, 301 [1899]. Auch in der älteren chemisch-technischen Literatur, d. h. insbesondere in Patentschriften, finden sich nur vereinzelte Angaben über Vorteile bei Benutzung von Katalysatoren, die keine einfachen Stoffe, sondern Gemische darstellen; z. B. Hölbling und Ditz, D. R. P. 142 144 und 149 677 [1902], Chem. Fabr. vorm. Schering, D. R. P. 219 043 und 219 044 [1908].

<sup>13)</sup> vergl. D. R. P. 249 447 von 1910 und Zusatzpatente 254 437, 258 146, 261 507, 262 823, 286 430, in denen eine große Anzahl gut wirksamer, in ausgedehnten Versuchsreihen ermittelter Kombinationen enthalten ist. (Amerikanische Patente: Bosch, Mittasch, Wolf und Stern, Nr. 1068966, 1068967, 1068968, 1068969, 1094194, 1148570, 1152930; Bosch, Mittasch: Nr. 1118628 und 1128843.)

<sup>14)</sup> D. R. P. 246 377 (Bosch und Mittasch, Amer. P. 1053951).

<sup>15)</sup> vergl. hierzu die ausführlichen Mitteilungen in den Vorträgen von Bernthsen, Z. Ang. **26**, 10 [1913], Bosch, Z. El. Ch. **24**, 361 [1918] und Naturwissenschaften **8**, 867 [1920], sowie Mittasch, Naturwissenschaftl. Monatshefte **1925**, 205.

wärtig technisch Ammoniak erzeugt wird, nachdem mit Siegerwillkür deutscher Patentbesitz beseitigt worden war.

Es ist vielleicht nicht allgemein bekannt, daß wir in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik die wichtige Erscheinung einer günstigen Beeinflußbarkeit von Katalysatoren für chemische Prozesse durch bestimmte Beimischungen alsbald in verschiedenen anderen Fällen geprüft und bestätigt haben. Zunächst geschah dies im Falle der katalytischen Hydrogenisation und Reduktion kohlenstoff-haltiger Verbindungen, wo festgestellt wurde, daß ähnlich wie beim Ammoniak das Eisen, so hier namentlich Nickel und Kupfer durch kleine Beimengungen, insbesondere von Magnesia, Tonerde, Chromoxyd, Thoroxyd usw. in ihrer Wirkung verstärkt und dazu dauerhafter gemacht werden können<sup>16)</sup>. Ferner wurde bei uns von der Aktivierung des Katalysators durch Zusätze Gebrauch gemacht bei der katalytischen Wasserstoff-Gewinnung durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenoxyd, wo bestimmte Eisenoxyd-Gemische die besten Resultate geben<sup>17)</sup>, und bei der katalytischen Ammoniak-Oxydation mittels Luft, wo sich zeigte, daß ein Gemisch von Eisenoxyd mit Wismutoxyd dieselben günstigen Resultate liefert wie ein guter Platin-Kontakt<sup>18)</sup>; beide katalytischen Reaktionen werden seitdem im größten Umfange ausgeführt.

Von organisch-chemischen Katalysen, die bei uns mit Hilfe aktivierter Kontaktmassen durchgeführt wurden, seien die katalytische Reduktion von Nitro-benzol zu Anilin und die Gewinnung von Cyclohexanon und Cyclohexanol genannt (Otto Schmidt)<sup>19)</sup>.

Weiter hat sich die Verwendung von Misch-Katalysatoren auch bewährt bei einer Gruppe neuer Reaktionen, die wir auf Grund einer Anregung durch Professor Bosch 1913 beim Studium der Einwirkung von Katalysatoren auf Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische unter Druck gefunden haben. Es gelang uns so die Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe einerseits und einer wäßrigen Lösung von Alkoholen usw. andererseits<sup>20)</sup>; und wenn neuerdings in unserem Werke in Fortsetzung dieser Arbeiten vor allem die katalytische Synthese des Methanols verwirklicht worden ist, im Anschluß an Versuche, die an verschiedenen Stellen unseres Werkes ausgeführt wurden, so sind es auch hier wieder bestimmte Stoff-Gemische, die als Katalysatoren in der Regel praktisch am meisten befriedigen<sup>21)</sup>.

<sup>16)</sup> D. R. P. 307580 von 1913 und Zusätze (Bosch, Mittasch, Krauch, Amer. P. 1271013); auch D. R. P. 299283 (Permutit-Kontaktmassen), sowie D. R. P. 415686 (Mittasch, Pier, Winkler), D. R. P. 408811 (Schmidt, Bertsch, Ufer).

<sup>17)</sup> D. R. P. 292615 von 1912 (Bosch und Wild, Amer. P. 1113096); siehe auch D. R. P. 279582; Bosch, Mittasch, Beck, Amer. P. 1330772.

<sup>18)</sup> D. R. P. 283824 von 1914 (Bosch, Mittasch, Beck, Amer. P. 1207707, 1207708, 1211394).

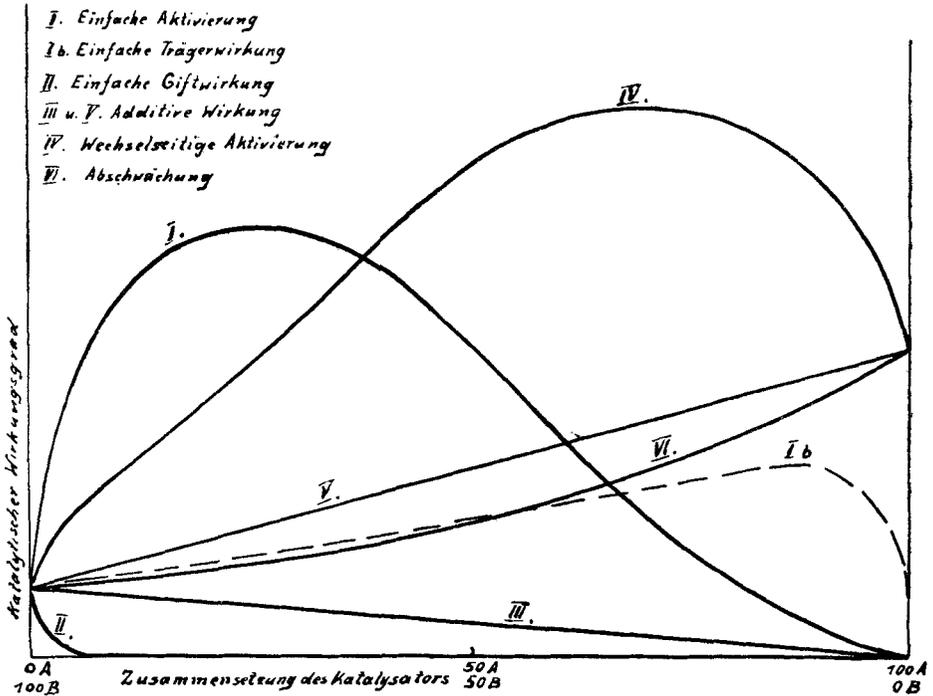
<sup>19)</sup> Dabei wurden vorwiegend aus Trägersubstanz, Alkalisilicat und Metall (z. B. Nickel) bestehende Kontaktmassen verwendet, die bei der Hydrogenisation von Gasen und Dämpfen bestimmte Vorteile bieten, s. auch Bosch, Schmidt, Mittasch, Amer. P. 1391666. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 263396 und 282568; Schmidt, Amer. P. 1207802; vergl. auch Schmidt, Ph. Ch. 118, 193, [1925].

<sup>20)</sup> D. R. P. 293787 von 1913 und Zusätze. (Mittasch und Christian Schneider, Amer. P. 1201850.)

<sup>21)</sup> Präparate: Produkt von 1913 mit einer öligen Kohlenwasserstoff-Schicht und einer wäßrigen Lösung verschiedener Alkohole (vom Methylalkohol bis etwa zum Heptylalkohol), Fettsäuren usw.; Roh-Methanol-Proben mit geringem und mit starkem Gehalt

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß auch hinsichtlich dieser negativen oder positiven Beeinflussung einfacher Katalysatoren durch Zusatzstoffe die Regel der spezifischen Wirkung gilt. Nur in beschränktem Maße lassen sich mitunter gewisse Regelmäßigkeiten feststellen; so zeigen beispielsweise Chlor und Schwefel bekanntlich für die meisten katalytischen Hydrogenisierungen eine mehr oder minder ausgeprägte Giftwirkung, während z. B. Tonerde und Chromoxyd sehr allgemein als Zusatz günstig wirken.

### Zweistoff-Katalysatoren



Systematisch lassen sich die Verhältnisse hinsichtlich des Zusammenwirkens zweier Stoffe bei der Katalyse im Anschluß an die Figur beschreiben. Es handelt sich hier um gut reproduzierbare, und zwar oft recht scharf ausgeprägte Erscheinungen. Tragen wir auf der Abszisse die möglichen Mischungsverhältnisse eines Stoffpaares in Gewichtsprozenten auf, und auf der Ordinate die spezifische katalytische Wirkung des jeweiligen Gemisches in willkürlicher Einheit (also praktisch etwa die mit 1 g Katalysator-Substanz in der Zeit-Einheit unter bestimmten Bedingungen erzielte Ausbeute), so erhalten wir für eine bestimmte Reaktion je nach der Natur der verwendeten Stoffe

an höheren Alkoholen; isolierte Alkohole und Produkte hieraus (s. auch S. 30). — Auch bei den „Synthol“-Arbeiten von Fr. Fischer und Tropsch sind bestimmte Zweistoff-Katalysatoren (z. B. Eisen-Alkali) mit Erfolg verwendet worden; siehe Brennstoff-Chemie 4, 276 [1923], 5, 201 [1924]; B. 56, 2428 [1923]. — Hinsichtlich der katalytischen Methanol-Herstellung siehe auch Ch. Z. 48, 463 [1925].

verschiedene Kurven, die die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Zusammensetzung des Stoffpaares wiedergeben und die sich in bestimmte Typen scheiden. Die Additivität ist nur ein Grenzfall, in der Regel treten Verstärkungen oder Abschwächungen ein<sup>22)</sup>. Dabei ist die Form der Kurven wesentlich auch dadurch bestimmt, ob nur der eine der beiden Stoffe für sich allein katalytisch wirksam ist oder ob dies für beide Stoffe gilt<sup>23)</sup>. Natürlich spielt praktisch auch der Grad der Oberflächen-Entwicklung (die Porosität bei körnigen Kontaktmassen) eine große Rolle, und es müssen streng genommen Kontaktmassen verglichen werden, die in dieser Beziehung nicht zu stark voneinander abweichen<sup>24)</sup>.

Es ist klar, daß zu dem zweiten Stoff des Misch-Katalysators noch ein dritter oder vierter kommen kann, der möglicherweise die Wirkung noch weiter beeinflußt, also etwa noch mehr verstärkt, und wenn man berücksichtigt, daß außerdem, abgesehen vom Mischungsverhältnis, auch die physikalische Beschaffenheit des Katalysators (Struktur und Verteilungsgrad je nach der Herstellungsweise) von hervorragendem Einfluß ist, so kann sich auch der in katalytischen Dingen Unerfahrene leicht ein Bild davon machen, wie groß die Mannigfaltigkeit ist, und wie wenig einfach es ist, für eine Reaktion aus der Fülle der Möglichkeiten den besten Katalysator zu finden. Dabei sind indes die Wirkungen, die durch Misch-Katalysatoren erzielt werden<sup>25)</sup>, manchmal so außergewöhnlich und hochbedeutsam, daß der Erfolg die Mühe des Suchens lohnt; und so nimmt es nicht wunder, wenn uns heute sowohl in der wissenschaftlichen wie in der Patentliteratur im In- und Ausland allenthalben neben den einfachen Katalysatoren auch besonders wirksame Zwei- und Mehrstoff-Katalysatoren begegnen<sup>26)</sup>.

Beiläufig sei erwähnt, daß neuerdings neben der Aktivierung des Katalysators durch Zusätze zuweilen eine eigenartige Aktivierung des Mediums, wenn man so sagen will, mit Erfolg unternommen wird<sup>27)</sup>. Ich erinnere an die in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Lever-

<sup>22)</sup> vergl. hierzu z. B. Remy, Z. a. Ch. 136, 149 [1924], 148, 279, 149, 283 [1925].

<sup>23)</sup> Die Figur geht zurück auf die Zeit der Beschäftigung mit den Ammoniak-Katalysatoren um 1910—1912. Kurve I gibt so z. B. das Verhalten von Eisen-Tonerde-Katalysatoren schematisch wieder, II das von Eisen mit zunehmendem Schwefel-Gehalt (der Abfall erfolgt in Wirklichkeit noch viel steiler), IV etwa das Verhalten von Eisen-Molybdän-Gemischen. Es ist bemerkenswert, daß hinsichtlich der Adsorptions- bzw. Absorptions-Geschwindigkeit von Gasen durch Metall-Gemische ähnliche Verhältnisse wie bei der Katalyse bestehen (Tammann, Sieverts). Dieser Parallelismus ist natürlich nicht zufällig, sondern innerlich begründet.

<sup>24)</sup> Bei der durch besonders starke Oberflächen-Entwicklung gekennzeichneten „Trägerwirkung“ (Kurve Ib) kann die sachliche Zugehörigkeit zu dem Schema zweifelhaft sein.

<sup>25)</sup> Auf dem Gebiete der Ferment-Reaktionen spielen bekanntlich in entsprechender Weise die Co-Enzyme eine wichtige Rolle, neben denen weiterhin noch besondere Aktivoren oder auch „Paralysatoren“ wirksam sein können.

<sup>26)</sup> vergl. z. B. die Wirksamkeit bestimmter Gemische von Schwermetalloxyden (z. B. Kupfer—Mangan—Kobalt—Silber als „Hopcalit“) für die Oxydation von CO mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur; Lamb und andere, Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 213 [1920]; Am. Soc. 47, 123 [1925].

<sup>27)</sup> Ähnlich wurden von Rosenmund bei Katalysen (z. B. Oxydationen organischer Verbindungen) durch Änderungen des flüssigen Mediums mittels bestimmter Zusätze besondere günstige Wirkungen erzielt [1921].

kusen, im Jahre 1917 gefundene Tatsache, daß bei der Oxydation von verdünntem, gasförmigem Schwefelwasserstoff mittels Luft zu Schwefel mit aktiver Kohle als Katalysator die Reaktion, die zunächst immer noch ziemlich unbefriedigend verläuft, erst dann eine brauchbare Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur erlangt, wenn dem Gas geringe Mengen Ammoniak beigemischt werden<sup>28)</sup>. Da aber auch in diesem Falle die Reaktion immer noch an der Kohle, jetzt aber an der dauernd mit Ammoniak beladenen Kohle stattfindet, so ordnet sich offenbar auch dieser Fall grundsätzlich dem Gebrauch von Misch-Katalysatoren unter, nur daß hier der eine Bestandteil des Misch-Katalysators (das Ammoniak), weil mit den Abgasen flüchtig, dauernd ergänzt werden muß<sup>29)</sup>.

Ich fasse das bisher Gesagte kurz zusammen: Ein großer Fortschritt auf katalytischem Gebiet ist unzweifelhaft in der Erkenntnis der reichen Möglichkeiten gegeben, die die Verwendung von aktivierten Katalysatoren oder Misch-Katalysatoren<sup>30)</sup> in sich schließt, und diese Erkenntnis, die zuerst in Arbeiten unseres Werkes planmäßig durchgeführt wurde und die heute Allgemeingut ist, hat in den vergangenen 15 Jahren schon auf zahlreichen Gebieten reiche Früchte gezeitigt.

### III.

Quantitative Messungen auf dem Gebiet der Katalyse und ihre Auswertung sind erst möglich geworden, nachdem der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit einerseits (Wilhelmy<sup>31)</sup>, 1850), das Massenwirkungsgesetz andererseits (Guldberg und Waage, 1867) in der neueren physikalischen Chemie durchgeführt worden waren. Erst als in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts chemische Statik und Kinetik durch die Arbeit von Forschern wie Horstmann, van't Hoff, Le Chatelier, Arrhenius und andere genügend weit entwickelt waren, konnte auch die Katalyse der Messung zugänglich gemacht werden. In dieser Beziehung bahnbrechend vorgegangen zu sein, ist vor allem das Verdienst von Wilhelm Ostwald. In seinem bekannten Katalyse-Vortrag von 1901 mit der schon erwähnten neuen Definition der Katalyse findet sich die Mitteilung, daß im Leipziger Institut für Physikalische Chemie, dem Ostwald vorstand, Arbeiten im Gange seien, die Zwischenreaktions-Hypothese der Katalyse<sup>32)</sup> messend zu prüfen. Diese Hypothese, die bis in die ersten Zeiten der Beschäftigung mit katalytischen Erscheinungen, nämlich bis Clément und

<sup>28)</sup> D. R. P. 303862 und 338829. Engelhardt, Z. Ang. 34, 293 [1921].

<sup>29)</sup> Es sei hier auch an die Untersuchungen erinnert, die von verschiedenen Autoren über die Bedeutung einer Vorbeladung katalysierender Metalle, z. B. mit Sauerstoff, bei der Hydrogenisations-Katalyse ausgeführt worden sind.

<sup>30)</sup> Es ist bemerkenswert, daß der Ausdruck „promoter“, der statt des von uns in Deutschland gewählten Ausdrucks „Aktivator“ zuerst in unseren englischen und amerikanischen Ammoniak-Patenten vom Jahre 1910 benutzt wurde, in die wissenschaftliche angelsächsische Literatur übergegangen ist; s. z. B. Journ. phys. Chemistry 29, 679 [1925].

<sup>31)</sup> Ostwald hat in seinem Nobelpreis-Vortrag im Jahre 1909 darauf hingewiesen, daß Wilhelmys messende Untersuchung einen katalytisch beeinflussten Vorgang (die Inversion des Rohrzuckers) betraf.

<sup>32)</sup> Auf andere bekannte Hypothesen (z. B. galvanische Hypothese und Verdichtungs-Hypothese von Döbereiner, Mitschwingungs-Hypothese von Liebig, Strahlungshypothese von Perrin und Lewis) soll hier nicht eingegangen werden.

Désormes, zurückreicht, gründet sich bekanntlich auf die Vorstellung, daß der Katalysator nur scheinbar indifferent ist, daß vielmehr durch seine aktive Vermittlung ein neuer Reaktionsweg über Zwischenreaktionen und Zwischenverbindungen geschaffen wird, der gewissermaßen ein Umweg ist, aber trotzdem rascher zum Ziele führt<sup>32a)</sup>. An dieser Stelle setzte Ostwald ein, indem er erklärte, diese Hypothese könne erst dann Geltung beanspruchen, wenn Fälle bekannt würden, wo nachweislich die angenommenen Zwischenreaktionen in summa rascher verlaufen als die direkte Reaktion.

Hinsichtlich der weiteren Entwicklung der katalytischen Forschung, die zunächst im Ostwaldschen Institut ihre Hauptstätte besaß<sup>33)</sup>, ist bemerkenswert, daß man sich vorerst vorwiegend mit der Katalyse im homogenen System befaßte, und daß dementsprechend auch die Zwischenreaktions-Hypothese in erster Linie an katalytischen Vorgängen in Lösungen erprobt wurde.

Zum ersten Male ist eine solche quantitative Überprüfung der Zwischenreaktions-Hypothese wohl in einer von Federlin<sup>34)</sup> 1902 unter Leitung von Luther ausgeführten Untersuchung geleistet worden, und zwar für den Fall der Oxydation von phosphoriger Säure zu Phosphorsäure durch Kaliumpersulfat in Gegenwart von Jodwasserstoff als Katalysator. Durch eingehende reaktionskinetische Messungen und Berechnungen wurde hier festgestellt, daß die beobachtete totale Umsetzungsgeschwindigkeit gleich ist einer Reaktionsgeschwindigkeit, die sich ergibt auf Grund der Annahme, daß die Reaktion in Stufen verläuft, indem zunächst Kaliumpersulfat mit dem Katalysator Jodwasserstoff unter Bildung von Jod reagiert und dieses dann die phosphorige Säure unter Rückbildung von Jod-Ion oxydiert. Der Katalysator Jodwasserstoff vermittelt also durch einen dauernden raschen Wechsel von aktiver Beteiligung an der Reaktion und Regenerierung die Oxydation von phosphoriger Säure durch Persulfat, und das Messungsergebnis, daß die beobachtete Totalgeschwindigkeit gleich der Resultante der für sich festgestellten Einzelgeschwindigkeiten der beiden angenommenen Zwischenreaktionen ist, beweist, daß der Katalysator hier tatsächlich auf dem Wege der Ermöglichung von Zwischenreaktionen seine Leistung vollbringt<sup>35)</sup>.

---

<sup>32a)</sup> Mitunter besteht für diesen Reaktionsverlauf über den neuen Weg eine außerordentlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit, und es ergeben sich dann die trotz aller Erklärungen immer wieder überraschenden Fälle, daß minimale Spuren des Katalysators eine Reaktion rasch in Gang bringen (z. B.  $H_2O_2$ -Zersetzung nach Bredig durch kolloidales Platin in Verdünnung von 1 g-Atom auf 70 Millionen Liter, jedoch andersseits (nach Iredale) mit Aufhebung der Katalyse z. B. durch Gelatine in Verdünnung 1:20 Millionen Liter).

<sup>33)</sup> Vortragender erinnert sich mit Freude jener Zeit, da er im Leipziger Physikalisch-chemischen Institut unter Leitung von Bodenstein eine reaktionskinetische Arbeit ausführen durfte, mitten in einer von Ostwald und seinen Assistenten Bredig, Luther und Bodenstein geschaffenen Atmosphäre eifrigster Beschäftigung mit Fragen der Katalyse.

<sup>34)</sup> Ph. Ch. **41**, 565 [1902].

<sup>35)</sup> Dieser Gedanke ist von Abel, Z. El. Ch. **19**, 943 [1913], in die Fassung gebracht worden, daß „nicht Stoffe, nur Reaktionen katalysieren“.

Diese Feststellungen an einem „Modell für Übertragungs-Katalyse“<sup>36)</sup> haben Ostwald bekanntlich bewogen, seine ursprüngliche Zurückhaltung der Zwischenreaktions-Hypothese gegenüber aufzugeben, so daß er in seinem Nobelpreis-Vortrag 1909 die überragende Leistungsfähigkeit dieser Hypothese anerkennt, die denn auch weiterhin in keiner Weise erschüttert worden ist; im Gegenteil sind seitdem unzählige weitere katalytische Reaktionen in ähnlicher Weise in ihre Einzelvorgänge zergliedert worden, vielfach unter Ermittlung bestimmter intermediär entstandener labiler Zwischenverbindungen oder „Anlagerungsverbindungen“, so daß die Zwischenreaktions-Hypothese zur anerkannten Theorie geworden ist<sup>37)</sup>.

Das bisher Gesagte bezieht sich jedoch, wie schon angedeutet, zunächst ausschließlich auf Vorgänge im homogenen System, insbesondere in Lösungen, wo es kaum einem Zweifel unterliegt, daß die Katalyse durchweg auf dem Wege der Hervorbringung von Zwischenreaktionen sich vollzieht<sup>38)</sup>, und wo auch im übrigen, dank den Bemühungen zahlreicher Forscher wie Bredig, H. Goldschmidt, Noyes, Wegscheider, Skrabal, v. Euler<sup>39)</sup>, Abel, Bjerrum, Brönsted und anderen, die Verhältnisse weitgehend geklärt worden sind. Anders verhält es sich bei der ebenso lange bekannten und für die chemische Industrie mindestens ebenso wichtigen Katalyse im heterogenen System, insbesondere bei der Katalyse von Gasen durch feste Kontaktmassen, einem Gebiet, auf dem vor allem reaktionskinetische Arbeiten von Bodenstein epochemachend gewesen sind. Hier ist eine solche restlose Auflösung des katalytischen Gesamtvorganges in eine Summe einzelner Teilvorgänge nicht so leicht zu geben, und sie liegt in quantitativer Beziehung in voller Schärfe wohl auch heute noch für keine Reaktion vor.

Was ist nun der Grund dafür, daß bei der heterogenen Katalyse die Durchführung der Zwischenreaktions-Theorie, d. h. die Prüfung ihrer Richtigkeit durch quantitative Zergliederung in Teilreaktionen mit der analogen Aufklärung der homogenen Katalyse nicht vollkommen Schritt gehalten hat?

<sup>36)</sup> Ungefähr gleichzeitig hat auch Brode für einen Fall der Jod-ionen-Katalyse den Nachweis eines Verlaufes über Zwischenreaktionen erbracht; Ch. Z. **24**, 1116 [1901]; siehe auch Ph. Ch. **49**, 213 [1904]. Ferner siehe Walton, Ph. Ch. **47**, 185 [1904], sowie die zusammenfassenden Ausführungen von Abel, Z. El. Ch. **19**, 933 [1913].

<sup>37)</sup> Auch bei der Enzym-Wirkung wie bei der asymmetrischen Synthese durch Katalysatoren handelt es sich um eine Form der Herbeiführung von Zwischenreaktionen, d. h. um „eine sich immer wieder lösende und sich immer wieder erneuernde Bindung zwischen Enzym und Substrat“ (Bredig, Festschrift zur Jahrhundertfeier der Technischen Hochschule Karlsruhe, 1925). Dabei können die Enzym-Wirkungen, weil sie regelmäßig an die Gegenwart von Kolloiden geknüpft sind, bereits als eine Form mikroheterogener Katalyse betrachtet werden, wie ja allgemein die katalytische Wirkung kolloidal gelöster Stoffe den Übergang von der homogenen zur heterogenen Katalyse vermittelt.

<sup>38)</sup> Ist dabei für die einen rascheren Reaktionsverlauf vermittelnde Zwischenverbindung das Reaktionsprodukt selbst bzw. eines der Reaktionsprodukte ein wesentlicher Bestandteil, so ergibt sich der Fall der Autokatalyse.

<sup>39)</sup> Es sei hier beispielsweise an die Feststellung von v. Euler, Z. a. Ch. **146**, 45 [1925], erinnert, daß die Katalyse von hydrolytischen und verwandten Reaktionen in weitem Umfange als eine Funktion der Konzentration der reaktions-vermittelnden Ionen des Substrates dargestellt werden kann, indem der Katalysator die Reaktion in dem Maße beschleunigt, als er jene Konzentration erhöht.

Der Grund liegt bekanntlich darin, daß hier komplizierte Verhältnisse dadurch entstehen, daß es sich um Vorgänge an Grenzflächen verschiedener Phasen handelt, also an Flächen beschränkter Ausdehnung, mit denen jeweils nur ein Teil der reagierenden Bestandteile in Berührung treten kann. Es ist darum zur Weiterführung der Reaktion ein steter Platzwechsel der reagierenden und der entstehenden Stoffe, z. B. der Gase, vonnöten, der bekanntlich durch Diffusionsvorgänge vermittelt wird<sup>39a)</sup>; demgemäß haben schon früh Nernst<sup>40)</sup> und ähnlich Stock, Bodenstein und Trautz darauf hingewiesen, daß bei der heterogenen Gas-Katalyse neben der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit eine maßgebende Rolle spielt, derart, daß sie bei sehr hoher chemischer Reaktionsgeschwindigkeit für das Tempo des Reaktionsfortschrittes allein bestimmend ist. Dazu kommt, daß an der Grenzfläche selbst ein eigenartiger, gegenwärtig viel erörterter Zustand herrscht, der durch den Begriff der Adsorption gekennzeichnet wird und der infolge der Ausbildung von Oberflächen-Schichten mit spezifischen, noch wenig bekannten Eigenschaften zahlenmäßig schwer zu bewältigen ist<sup>40a)</sup>. Adsorptions-Geschwindigkeiten und Desorptions-Geschwindigkeiten wie auch Diffusions-Geschwindigkeiten, alles sowohl in bezug auf die reagierenden Stoffe wie auf die Reaktionsprodukte, treten in ausschlaggebender Weise zu den eigentlich chemischen Reaktions-Geschwindigkeiten hinzu, diese überlagernd und verschleiern<sup>41)</sup>, und machen das Bild trotz des Leitfadens der kinetischen Gastheorie sehr unübersichtlich, so daß einer erschöpfenden quantitativen Zerlegung solcher heterogenen Katalysen große Schwierigkeiten im Wege stehen<sup>42)</sup>. Dennoch steht meines Erachtens fest, daß auch hier die Zwischenreaktions-Hypothese die leistungsfähigste und zutreffendste Erklärungsmöglichkeit ist, sofern man sie weit genug faßt, d. h. wenn man berücksichtigt, daß zu den chemischen Teilvorgängen mit ihren Geschwindigkeiten in weitem Umfange auch physikalische Teilvorgänge mit besonderen Geschwindigkeiten hinzukommen. Dabei werden je nach der Einstellung der einzelnen Forscher diejenigen hypothetischen Zwischenvorgänge, die für die Katalyse von wesentlicher Bedeutung sind, nicht durchaus einheitlich aufgefaßt. So hat man be-

<sup>39a)</sup> Beim praktisch-technischen Arbeiten mit strömenden Gasen ist dieser Platzwechsel in der Berührungszone wesentlich erleichtert.

<sup>40)</sup> Ph. Ch. **41**, 52 [1904].

<sup>40a)</sup> Von manchen Autoren wird auch eine Beteiligung der Absorption (Sorption nach Mc Bain) angenommen; vergl. Bone, Proc. Roy. Soc. A. **709**, 459 [1925].

<sup>41)</sup> Von besonderer Bedeutung sind in dieser Beziehung die Arbeiten Bodensteins (um 1907) über die Adsorptions-Schicht bei der heterogenen Katalyse und über die Diffusion der Reaktions-Teilnehmer und der Reaktions-Produkte durch diese Adsorptions-Schicht, wobei verschiedene Möglichkeiten in reaktionskinetischer Beziehung existieren; siehe Bodenstein und Fink, Ph. Ch. **60**, 1, 46 [1907]; vergl. auch Stock über die autokatalytische Zersetzung von Antimonwasserstoff, B. **37**, 901 [1904], Stock und Bodenstein, B. **40**, 570 [1907].

<sup>42)</sup> Sehr verwickelt ist der Fall, wenn es sich, wie bei der katalytischen Hydrierung von Flüssigkeiten, um drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) handelt, so daß die zu hydrierende Substanz durch besondere Mittel wie Schütteln oder Rühren sowohl mit dem Gas wie mit dem Katalysator dauernd in innige Berührung zu bringen ist; als klassisches Beispiel hierfür dient die Fett-Härtung (Normann, 1902), ein anderes wichtiges Beispiel ist die Hydrierung von geschmolzenem Naphthalin zu Tetralin usw. (Tetralin-Gesellschaft, Schrauth, 1915).

kanntlich die katalytische Hydrogenisation mittels Nickels entweder mehr chemisch (mit Sabatier<sup>42a)</sup>) als einen Vorgang gedeutet, der über labile Nickelhydride, unter Umständen unter Beteiligung von Sauerstoff, läuft (Schlenk, Willstätter, Waldschmidt) oder mehr physikalisch als einen Vorgang, bei dem die Adsorption die maßgebende Rolle spielt.

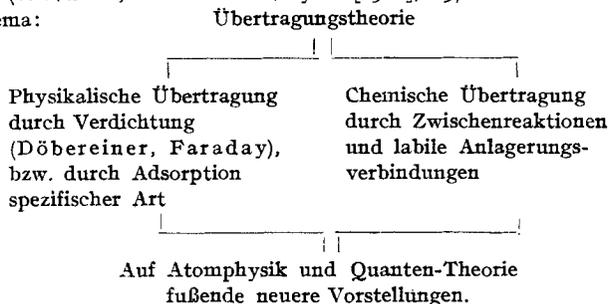
Bei näherem Zusehen muß man jedoch fragen, ob nicht der Begriff der Adsorption selbst die Möglichkeit gibt, zwischen den verschiedenen Auffassungen über das Wesen der heterogenen Katalyse zu vermitteln<sup>43)</sup>. Hier ist zunächst zu beachten, daß neuerdings (Eucken, Taylor) zwei Erscheinungsformen der Adsorption unterschieden werden: die sogenannte allgemeine oder physikalische Adsorption, die nur auf den Capillaritäts-Erscheinungen und den kritischen Eigenschaften der adsorbierten Gase beruht und gewissermaßen eine bloße Verdichtung (bzw. Verflüssigung) an der Grenzfläche darstellt — ihr sind auch Edelgase wie Argon unterworfen —, und eine spezifische oder chemische Adsorption, die keine derartige eindeutige Verknüpfung mit den physikalischen Eigenschaften der Stoffe erkennen läßt, sondern auf eine Wechselwirkung zwischen den Valenzkräften des Adsorbens und der adsorbierten Stoffe hinweist, eine Wechselwirkung, die durch die Gitterstruktur und die chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe bedingt ist, und die in einer Beeinflussung des interatomaren Aufbaus und damit der jeweiligen Reaktionsfähigkeit der adsorbierten Stoffe sich äußert. Diese von Fall zu Fall veränderliche „Affinitäts-Adsorption“, die sich von den sonstigen Affinitätsäußerungen im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß sie sich auf Phasen-Grenzflächen beschränkt, ist es nun, die nach dem Urteil maßgebender Forscher die Grundlage der heterogenen Katalyse bildet. Damit wird schließlich die Frage, ob die Gas-Katalyse physikalisch oder chemisch zu interpretieren ist, im Grunde gegenstandslos, indem Adsorptions-Theorie und Zwischenreaktions-Theorie im gleichen Punkte ausmünden<sup>44)</sup>.

Die weitere Aufgabe der Forschung über die heterogene Gas-katalyse besteht vor allem darin, möglichst zahlreiche derartige Katalysen unter Benutzung aller Hilfsmittel der Wissenschaft durchzuarbeiten, insbesondere auf Grund der Fortschritte, die auf dem Gebiete der Affinitäts-Erscheinungen und Molekularphysik durch Männer wie Nernst, Haber, N. Bohr, Lorenz, Eucken, Sommerfeld, Fajans, Kossel, Herzfeld,

<sup>42a)</sup> vergl. Sabatier, Nobelpreis-Vortrag über Hydrierung durch Katalyse [1913].

<sup>43)</sup> Schon seit längerem hat man ja die Adsorption als „Vorstufe chemischer Verbindung“ bezeichnet. — Auch in der Theorie der Enzym-Wirkung finden sich ähnliche Darlegungen (v. Euler, *Chemie der Enzyme* [1920], 89).

<sup>44)</sup> Schema:



Grimm, Polanyi, Langmuir und andere erzielt worden sind; ich verweise auf neuere katalytische Arbeiten von Bodenstein, Trautz, O. Warburg, Taylor, Armstrong, Constable, Bancroft<sup>45)</sup>.

Dabei wird in der Regel die Anschauung von Langmuir zugrunde gelegt, daß die maßgebenden Adsorptionsvorgänge durch ungesättigte (gerichtete) Valenzen von Oberflächenteilchen verursacht und demgemäß auf eine monomolekulare Anlagerungs-Schicht beschränkt sind. Auf alle Fälle handelt es sich um Prozesse, bei denen die chemische Affinität der in der Grenzfläche zusammenstoßenden Stoffe eine wichtige Rolle spielt, sonst wäre die Tatsache der spezifischen Wirkung der Katalysatoren unverständlich, und es könnte beispielsweise auch nicht eintreten, daß zwei Stoffe, wie aktive Kohle und aktive Kieselsäure, die in bezug auf die ausgiebige Oberflächen-Entwicklung einander so ähnlich sind, in ihrem katalytischen Verhalten sich oft grundverschieden verhalten; hier können unmöglich Anzahl und Größe der Poren und Capillarräume allein maßgebend sein, sondern außerdem, und zwar in erster Linie stofflich bedingte und stofflich differenzierte Kräfte, die irgendwie mit der Betätigung von Partial- oder Restvalenzen zusammenhängen.

Dabei scheint vielfach die Katalysator-Oberfläche nicht durchaus an allen Punkten gleichmäßig wirksam zu sein, sondern einzelne durch nicht abgesättigte Valenzen topochemisch besonders ausgezeichnete Stellen zu besitzen, von denen die katalytische Wirkung in erster Linie ausgeht. Als solche besonders aktive Stellen werden einerseits bestimmte Krystallflächen angesehen (Constable<sup>45a)</sup>), andererseits Atome von ausgezeichneter Lage (Taylor<sup>45b)</sup>, Armstrong<sup>45c)</sup>, und es muß für die Aktivität eines Katalysators von der größten Bedeutung sein, daß durch die Herstellungsweise (z. B. auch durch Anwendung von Trägern und Aktivatoren) eine große Zahl solcher aktiver Punkte geschaffen und für die Dauer verbürgt ist. Hinsichtlich der aktiven Punkte aktiver Kohle vergl. auch Ruff<sup>46)</sup>.

Es ist unmöglich, diesen wichtigen Zusammenhängen hier im einzelnen nachzugehen; wesentlich ist, daß die heterogene Katalyse keinesfalls auf einer bloßen Verdichtung der Gase an der Oberfläche des Katalysators beruhen kann, sondern daß sie vielmehr irgendwie durch die Betätigung von Affinitäten bedingt ist. Dabei wird man in manchen Fällen geneigt sein, die Bildung stöchiometrisch formulierbarer Zwischenverbindungen (Adsorptionsverbindungen oder „halbchemischer Verbindungen“) anzunehmen, entsprechend den lockeren Anlagerungs- oder Molekularverbindungen, die man in der homogenen Katalyse, z. B. bei organischen Katalysen, regelmäßig voraussetzt. Allerdings werden in der heterogenen Katalyse derartige Zwischenverbindungen nur selten so sicher analytisch zu fassen sein, wie dies Bredig und Antropoff im Falle der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung mit Quecksilber als Katalysator gelungen ist, indem sie hier ein Quecksilber-

<sup>45)</sup> Zusammenfassende Darstellungen der neueren Fortschritte der katalytischen Forschungen sind unter anderem in den amerikanischen „Reports of the Committee on Contact Catalysis“ zu finden; ferner s. z. B. Untersuchungen von Rideal, Adkins, Dhar, Maxted, Lewis, Prins, Matignon und anderen.

<sup>45a)</sup> Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 270, **108**, 355 [1925].

<sup>45b)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, 701 [1925].

<sup>45c)</sup> Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 111 [1925].

<sup>46)</sup> Z. Ang. **38**, 793, 1164 [1925].

peroxydat als Reaktionsvermittler nachweisen konnten<sup>47)</sup>. In vielen Fällen wird man von dem Versuch einer solchen stöchiometrischen Formulierung des an der Katalysator-Oberfläche entstehenden Zwischensystems von vornherein absehen. Immer aber wird man, wie neuerdings stark betont wird, damit zu rechnen haben, daß bei katalytischen Hydrogenisationen, Oxydationen usw. der Katalysator zu sämtlichen reagierenden Stoffen in ein bestimmtes Verhältnis tritt. Als einen farbloseren Ausdruck, der unter diesen Gesichtspunkten alle Fälle der heterogenen Katalyse deckt, hat Rosenmund für die hypothetischen Zwischengebilde den Begriff des Komplexes (d. h. Anlagerungs- oder Adsorptions-Komplex) gewählt<sup>48)</sup>.

Wenn durch die Einführung eines Fremdkörpers im reagierenden System auf dem Wege der Bildung lockerer Zwischenverbindungen oder Adsorptionskomplexe neue, günstigere Reaktionsmöglichkeiten entstehen können — die mitunter zur Wirklichkeit werden<sup>49)</sup> — so ist es auch klar, wie sich die Zwischenreaktions-Theorie mit der Katalyse, insbesondere der Oberflächen-Katalyse durch Stoff-Gemische abzufinden hat. Eine Beimischung weiterer Stoffe zum Einstoff-Katalysator kann, selbst wenn sie nur in Spuren geschieht, unter Umständen die Beschaffenheit der Grenzfläche und damit Art und Geschwindigkeit der Adsorptions- oder sonstiger Teilvorgänge des katalytischen Prozesses in günstigem oder ungünstigem Sinne, qualitativ und quantitativ, so sehr beeinflussen, daß die oben erwähnten starken Abweichungen von der Additivität bei der Verwendung von Misch-Katalysatoren zustande kommen. Eine „Erklärung“ der Aktivierungsvorgänge ist mit diesem allgemeinen Gesichtspunkt natürlich nicht gegeben, sie wird vielmehr im Einzelfalle erst durch genaue Untersuchung zu gewinnen sein<sup>50)</sup>.

<sup>47)</sup> Weitere Beispiele dafür, daß bei heterogenen Katalysen gewisse labile Zwischenverbindungen als Reaktionsvermittler angesehen werden, finden sich in der Literatur mehrfach; so für verschiedene katalytische Oxydationen, bei denen eine abwechselnde Bildung und Reduktion höherer Oxydstufen des Katalysators angenommen wird; doch ist der sichere Nachweis stöchiometrisch definierter Zwischenverbindungen bisher noch nicht oft erbracht worden; vergl. L. Wöhler, Z. El. Ch. 15, 769 [1909], mit der Annahme labilen Platintrioxyds in Oberflächenlösung bei der SO<sub>2</sub>-Katalyse mit Platin, wobei betont wird, daß die Erscheinung auch als auswählende oder spezifische Adsorption des Platins für Sauerstoff gedeutet werden kann; siehe auch Manchot, A. 314, 177 [1901]; Engler und Wöhler, Z. a. Ch. 29, 1 [1902]; Wöhler und Mitarbeiter, B. 39, 3538 [1906]; ferner Goldschmidt, Michael, Sabatier über die intermediäre Bildung von Thorium-Alkoholaten und dergl. bei der Dehydratation von Alkoholen (s. jedoch Bancroft, Journ. Ind. Eng. Chem. 14, 327 [1922], mit Ablehnung eines „Kaolin-Äthylates“), Schaarschmidt über Zwischenprodukte bei der Friedel-Crafts-Synthese, Ch. Z. 48, 724 [1924], Taylor und Armstrong, über Hydrierungskomplexe aus ungesättigten Verbindungen, Nickel und Wasserstoff. Ähnliche Komplexe sind auch bei Enzymreaktionen anzunehmen.

<sup>48)</sup> Rosenmund, B. 54, 425, 638, 2038, 2885 [1921].

<sup>49)</sup> Sind für die entstandenen „Molekularkomplexe“ etwa ungünstigere Reaktionsbedingungen vorhanden als sie bei Abwesenheit des Fremdstoffes vorliegen, so ergibt sich der Fall der negativen Katalyse.

<sup>50)</sup> Derartige Erklärungsversuche, zum Teil unter Benutzung der Vorstellung ausgezeichneter aktiver Punkte, finden sich z. B. bei Medsforth, Soc. 123, 1452 [1923]; Boswell und Bayley bzw. Russell und Taylor, Journ. phys. Chem. 29, 679, 1325 [1925] sowie Rosenmund, B. 58, 2054 [1925].

Zur Veranschaulichung der allgemeinen Ausführungen über die Zwischenreaktions-Theorie möchte ich mit wenigen Worten auf einige Beispiele eingehen. Für die Ammoniak-Katalyse aus den Elementen gilt bekanntlich, daß nur solche feste Stoffe hier katalytisch wirksam sein können, die nicht nur den Wasserstoff, sondern vor allem auch den Stickstoff aktivieren<sup>51)</sup>, indem sie beide Gase an der Grenzfläche durch eine spezifische Art von Adsorption in einen besonders reaktionsfähigen Zustand bringen, in welchem die Reaktionsträgheit der Molekeln bis zu einem gewissen Grade überwunden ist, so daß sie sich mehr oder minder der Aktivität freier Atome nähern. Dieser Forderung der Aktivierung sowohl des Wasserstoffs wie des Stickstoffs entspricht z. B. erhitztes poröses Eisen im reinen oder noch besser in dem besonderen, durch Zufügung bestimmter Fremdstoffe wie Tonerde herbeigeführten „aktivierten“ Zustande. Andererseits ist bemerkenswert, daß metallisches Nickel, das nur den Wasserstoff aktiviert, kein brauchbarer Ammoniak-Katalysator ist; wohl aber stellt einen solchen dar ein Nickel-Wolfram-Gemisch, in welchem die Gegenwart des Wolframs bestimmte Beziehungen zum Stickstoff vermittelt.

Während der Vorgang der katalytischen Ammoniak-Bildung aus den Elementen, wie auch die  $\text{SO}_3$ -Katalyse, als Beispiele für die Fälle dienen können, wo man sich mit der Vorstellung einer durch stöchiometrische Formeln nicht erfassbaren, im Adsorptionsfeld durch Herabsetzung der Dissoziationswärme oder sonstwie bewirkten Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Molekeln begnügt, kann als Repräsentant anderer Fälle der Katalyse, bei denen der Chemiker leicht die Annahme bestimmter labiler Zwischenverbindungen in der Oberflächenschicht vorziehen wird, die katalytische Ammoniak-Oxydation mittels Luft gelten; als Primärvorgang wird man hier die Bildung einer lockeren Additionsverbindung von Ammoniak und Sauerstoff mit Oberflächenteilchen des Katalysators ansehen können<sup>52)</sup>, an die sich in stetem Zyklus die Spaltung des Komplexes, z. B. in Stickoxyd, Wasser und Katalysator, anschließt. Doch sei nochmals hervorgehoben, daß zwischen beiden Darstellungsweisen kein eigentlicher Widerspruch besteht.

Das Beispiel der katalytischen Ammoniak-Oxydation ist geeignet, zu zeigen, daß bei der Fülle der möglichen Zwischenreaktionen die Wirksamkeit eines Katalysators oft darauf hinausläuft, daß er eine Reaktionsauslese oder eine Reaktionslenkung bewirkt. Sind nämlich in einem System Teilreaktionen in sehr verschiedener Richtung möglich<sup>53)</sup> — und das ist oft schon bei anorganischen, noch mehr aber bei organischen Reaktionen der Fall —, so wird ein bestimmter Katalysator durch Beschleunigung bestimmter Teilreaktionen etwa zu einem Produkt A als einzigem oder doch hauptsächlichem Produkt führen, ein anderer Katalysator durch Beschleunigung bestimmter anderer Reaktionen oder auch durch Zurückhaltung gewisser Teilvorgänge hauptsächlich zu einem anderen Produkt B.

<sup>51)</sup> Buch-Andersen, Ztschr. f. Physik **10**, 54 [1922].

<sup>52)</sup> vergl. die Angaben von v. Wartenberg und Sieg über eine superoxydische labile Verbindung von Cyan und Sauerstoff, B. **53**, 2192 [1920].

<sup>53)</sup> Für diese Feststellung, d. h. für die Beantwortung der Frage nach der Lage bestimmter Gleichgewichte bildet bekanntlich die klassische Thermodynamik und besonders der dritte Wärmesatz von Nernst ein unentbehrliches Hilfsmittel.

Im Falle der katalytischen Ammoniak-Oxydation heißt das, daß je nach der Natur des erhitzten Katalysators entweder vorwiegend eine Bildung von Stickoxyd und Wasser (z. B. mit durch Wismut aktiviertem Eisen) oder von Stickstoff und Wasser (z. B. mit Nickel) eintritt.

Auf die zahlreichen wichtigen Fälle der selektiven Katalyse, wie sie bei dem Studium von Hydrogenisations- und Oxydations-Katalysen in der organischen Chemie durch die verschiedensten Forscher sich ergeben haben, kann ich hier nicht eingehen. Tatsächlich handelt es sich bei organischen Katalysen fast immer um selektive Prozesse, d. h. um in bestimmte Richtung gelenkte Reaktionsverläufe, die in mehr oder minder großer Entfernung von dem endgültigen Gleichgewichtssystem haltmachen<sup>54)</sup>.

Als ein besonders lehrreiches Beispiel aus neuester Zeit für diese Erscheinung der Reaktionslenkung durch Katalysatoren möchte ich die gegenwärtig viel beachtete katalytische Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff (s. S. 18) anführen. Je nach der Natur des Katalysators und den sonstigen Arbeitsbedingungen erhalten wir hier entweder hauptsächlich oder ausschließlich 1. Methan oder 2. Methylalkohol oder reichlich 3. höhere Alkohole, oft neben den verschiedensten sonstigen Verbindungen, wie Säuren, Ketonen, Aldehyden, Estern; oder schließlich auch vorwiegend 4. flüssige Kohlenwasserstoffe verschiedenster Art.

Genauer ist aus der Zusammenstellung auf S. 30 ersichtlich<sup>55)</sup>.

Natürlich kann es sich bei dieser mit dem Katalysator veränderlichen Konkurrenz von Teilreaktionen sowohl um parallel, d. h. vom gleichen Ausgangsgemisch im wesentlichen nebeneinander verlaufende Teilreaktionen wie auch um Stufenreaktionen handeln, die aufeinander folgen; und ein sehr wichtiger Fall bzw. eine sehr wichtige Aufgabe der Reaktionslenkung wird dann oft darin bestehen, daß man einen Katalysator findet, der den Reaktionsverlauf nur bis zu einer bestimmten Stufe beschleunigt.

<sup>54)</sup> Als Beispiele technisch wichtiger selektiver oder partieller katalytischer Oxydationen seien genannt: die Oxydation von Naphthalin mittels Schwefelsäure zu Phthalsäure in Gegenwart von Quecksilber (Sapper, 1895), wobei das Quecksilber in den verschiedenen Teilreaktionen des Gesamtvorganges verschiedene Funktionen ausübt, ferner die Gewinnung von Formaldehyd durch Oxydation von Methylalkohol mit Luft in Gegenwart von Silber oder Kupfer, oder von Äthylen in Gegenwart von Borsäure oder Phosphorsäure (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 397212 und 419861), und von Oxalsäure durch katalytische Oxydation von Holz und dergl. (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 370972 und Zusätze), die Oxydation von Anilin zu Anilinschwarz, die katalytische Überführung von Acetaldehyd (aus Acetylen katalytisch erhalten) in Essigsäure (Farbwerke Höchst, Duden und Ernst), die mit Vanadinoxyd und dergl. erreichten Oxydationen von Naphthalin, Benzol, Anthracen usw. in Dampfform (Wohl, Gibbs und andere). Von entsprechenden katalytischen Hydrogenisationen seien die Gewinnung von Tetralin oder Dekalin aus Naphthalin (S. 24), von Isopropylalkohol aus Aceton (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Gaus 1911), sowie von Äthylalkohol aus Acetaldehyd und von Butylalkohol aus Crotonaldehyd usw. (z. B. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Schumann und Steimmig, D. R. P. 350048, 362537, Steimmig und Ulrich, D. R. P. 407837) und die Hydrierung von Fetten, Kohlenwasserstoffen und Alkaloiden erwähnt; vergl. auch Skita, Katalytische Reduktionen; Sabatier, Katalyse in der organischen Chemie; Maxted, Catalytic Hydrogenation and Reduction, Rideal and Taylor, Catalysis in Theory and Practice, Henderson, Catalysis in Industrial Chemistry.

<sup>55)</sup> vergl. auch Fr. Fischer, a. a. O.

nigt, so daß er an einem Punkte abbricht, wo ein anderer Katalysator noch diese oder jene unerwünschte Folgereaktion anschließen würde.

Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (Hochdruck-Katalyse):



Abgeleitete Produkte:

- |                                    |                                |
|------------------------------------|--------------------------------|
| I. Alkohole:                       | II. Äther und Ester:           |
| (Äthylalkohol),                    | Dimethyläther,                 |
| <i>n</i> -Propylalkohol, Sdp. 97°, | Methylformiat usw.             |
| Isobutylalkohol, Sdp. 108°*,       |                                |
| Amylalkohol, Sdp. 128°, (iso)      | III. Aldehyde und Ketone:      |
| Hexylalkohol, Sdp. 148°            | Isobutyraldehyd,               |
| Heptylalkohol, Sdp. 160—165°       | Aceton,                        |
| Octylalkohol, Sdp. 180°            | Methyl-äthyl-keton usw.        |
| höhersiedende Alkohole.            |                                |
| IV. Säuren, frei oder gebunden:    | V. Kohlenwasserstoffe:         |
| (Ameisensäure),                    | Flüssige Kohlenwasserstoffe    |
| (Essigsäure),                      | verschiedenster Art,           |
| (Propionsäure),                    | Sdp. 20° bis über 300°.        |
| Isobuttersäure,                    |                                |
| Valeriansäure,                     | Gasförmige Kohlenwasserstoffe, |
| Capronsäure usw.                   | insbesondere Methan.           |
|                                    | VI. Cyclische Verbindungen.    |

\* Bei höheren Alkoholen scheint der Typus  $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  stark zu überwiegen.

So kann man hypothetisch annehmen, daß bei der Reaktion zwischen CO und H<sub>2</sub> in jedem Falle zunächst Anlagerung Formaldehyd oder etwas ähnliches gebildet wird. Als erstes faßbares Produkt tritt unter bestimmten Bedingungen Methylalkohol auf; doch kann man seine intermediäre Bildung hypothetisch auch in allen den Fällen annehmen, wo durch verschiedenartige Folgereaktionen andere Produkte, schließlich bis zum Methan entstehen (z. B. mit Nickel als Katalysator nach Sabatier). Da, wo diese Folgereaktionen nicht oder nur in geringem Maße auftreten, z. B. mit Zinkoxyd-Kombinationen unter gewissen Bedingungen, bleibt der Methylalkohol bestehen. Andererseits kann unter bestimmten Verhältnissen in bezug auf Katalysator, Berührungszeit und Temperatur vom Methylalkohol aus, wahrscheinlich unter abermaliger Beteiligung von Kohlenoxyd, ein Aufbau zu höheren Alkoholen, Estern und dergl., ferner auch zu höher-molekularen Kohlenwasserstoffen stattfinden; die Verzweigung wird immer reicher und mannigfaltiger, und es kann so aus einem einfachen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch durch ein Zusammen- oder Gegenspiel katalytischer Hydrierungen, Dehydratationen, Oxydationen und Kondensationen schließlich eine unübersehbare Fülle der verschiedensten Verbindungen entstehen.

Mit der Definition der Katalyse als einer Beschleunigung an sich stattfindender Vorgänge kommen wir in solchen verwickelten Fällen der selektiven Katalyse oder der Reaktionsauslese und Reaktionsverzweigung praktisch nicht sehr weit, da für die Annahme, daß die Bildung der ver-

schiedenen Produkte auch im katalysator-freien Systeme freiwillig (obgleich außerordentlich langsam) stattfinden, jede Erfahrungsgrundlage fehlt. Man hat in diesem Zusammenhange die Wirkung des Katalysators als eine „Partialvergiftung“, d. h. eine Unterdrückung bestimmter Teilreaktionen gekennzeichnet (Rosenmund); besser noch erscheint mir die positive Formulierung, wonach ein Katalysator, indem er aus der Fülle thermodynamisch möglicher Teilreaktionen einzelne fördert, andere nicht, ohne weiteres zu einer Reaktionslenkung oder Reaktionsauslese und damit zu ganz bestimmten Produkten oder Produktgemischen zu führen vermag<sup>56)</sup>. Die Theorie wird durch diese in präparativer und technischer Beziehung außerordentlich wichtige Reaktionslenkung, bei der die Mehrstoff-Katalysatoren eine bedeutsame Rolle spielen, vor eine schwierige und reizvolle Aufgabe gestellt, die man mehrfach in Einzelfällen schon zu lösen suchte (z. B. Langmuir, verschiedene Orientierung sowie bestimmte „sterische Hinderung“ am Adsorbens).

Aus den Ausführungen, die von mir zur Katalyse als zu einem der Messung zugänglichen chemischen Vorgänge gemacht worden sind, und die erklärlicherweise nur sehr flüchtig und andeutend sein konnten, folgt ohne weiteres, daß zwar ein ungeheurer Fortschritt in der Behandlung der Katalyse seit den Tagen von Döbereiner und Berzelius zu verzeichnen ist, daß aber noch viel mehr zu tun übrig bleibt. Man kann sich zwar über die Natur der Teilvorgänge, die den Gesamtverlauf der Katalyse zusammensetzen, mehr oder weniger deutliche Vorstellungen machen, man ist auch im Besitz von Meßmethoden, die einen gewissen Einblick in diesen Verlauf gewähren, man kann aber bis heute wohl noch keine einzige heterogene Katalyse qualitativ und quantitativ erschöpfend in ihrem Mechanismus erfassen, d. h. rechnerisch völlig in ihre Teilvorgänge auflösen, und man ist noch weiter davon entfernt, auf Grund gewonnener Einblicke untrügliche Voraussagungen zu machen, mit welchen Katalysatoren und mit welchen Reaktionsgeschwindigkeiten neue theoretisch mögliche Reaktionen katalytisch verwirklicht werden können. Wie weit man in absehbarer Zukunft zu tieferen Einblicken in bezug auf die spezifische Natur und Wirkung des Katalysators gelangen wird, kann dahingestellt bleiben. In quantitativer Beziehung, d. h. in bezug auf eine Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ist darauf hinzuweisen, daß noch gegenwärtig ja auch für nichtkatalytische Reaktionen nur erste Anfänge einer solchen theoretischen Berechnung (z. B. bei Trautz, Dushman) vorhanden sind; es ist also nicht verwunderlich, wenn auf dem

<sup>56)</sup> Dieser selektive Charakter gewisser Katalysen hat bekanntlich in den lebenden Organismen sein Gegenstück in der selektiven Wirkung der Enzyme und Fermente. Auch hier, insbesondere bei den durch die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen verursachten Umwandlungen organischer Verbindungen, also z. B. bei den Gärungsvorgängen, zeigen sich Reaktionslenkung und Reaktionsauslese; vergl. insbesondere die Arbeiten von Neuberg über biochemische Zucker-Spaltung und dergl., mit bestimmter Reaktionsführung, insbesondere nach der Methode des Abfangens von Zwischenverbindungen (Acetaldehyd—Glycerin); *Ch. Z.* **44**, 9 [1920]; *Naturwissenschaften* **9**, 334 [1921]. Beachtenswert ist, daß in analoger Weise auch die Adsorption für sich stark ausgesprochene Fälle selektiven Verhaltens zeigt; vergl. z. B. Willstätter, *B.* **58**, 2461 [1925], über die völlig verschiedene Adsorption von rohrzucker- und malzzucker-spaltender Carbohydrase an Aluminiummetahydroxyd, wodurch direkte eine quantitative Trennung ermöglicht wird.

Gebiete katalytischer Beschleunigungen gleichfalls erst ausnahmsweise derartige Berechnungen unternommen worden sind (v. Euler: reaktionsvermittelnde Ionen; Polanyi: Knallgas-Katalyse an Porzellan). Im großen und ganzen bleibt hier dem Versuch vorerst so gut wie alles überlassen.

### Schluß.

Nachdem wir in Kürze einige grundsätzliche Fortschritte, die auf dem Gebiet der Katalyse seit den Anfängen gemacht worden sind, uns vergegenwärtigt haben, können wir schließlich fragen, ob ein Wesensunterschied zwischen katalytischen und nicht-katalytischen Reaktionen besteht. Diese Frage, glaube ich, müssen wir in gewisser Beziehung mit „Nein“ beantworten<sup>57)</sup>.

Zur Begründung sei daran erinnert, daß auch bei nichtkatalytischen Reaktionen der Weg über Zwischenstufen und Zwischenverbindungen geht. Wir wissen ja, daß auch die nicht-katalytischen Vorgänge nicht so einfach verlaufen, als es nach der chemischen Reaktionsgleichung erscheint. Schon die „einfache“ Knallgas-Vereinigung zu Wasser geht ja stufenweise vor sich, und durch zahlreiche reaktionskinetische Arbeiten neuester Zeit ist der Satz bestätigt worden, den vor Jahrzehnten Schönbein ausgesprochen hat, daß „jeder chemische Vorgang synthetischer und analytischer Art ein aus ‚verschiedenen Akten zusammengesetztes Drama, ein wirklicher processus‘ ist, d. h. einen Anfang, eine Mitte und ein Ende hat“<sup>58)</sup>. Wohlverstanden: Jeder chemische Prozeß, auch der nicht-katalytische, und die katalytische Reaktion unterscheidet sich von der nicht-katalytischen dann nur dadurch, daß hier unter dem Einfluß des Fremdstoffes die Glieder der Reaktionskette rascher durchlaufen werden, oder richtiger, daß neue Reaktionsstufen über neue labile Zwischengebilde zu einem rascheren Gesamtverlauf führen. Man könnte darnach sogar sich entschließen, zu sagen, daß eine katalytische Reaktion, sobald man ihren Reaktionsmechanismus genügend aufgeklärt hat, die grundsätzlich unterscheidenden Merkmale gegenüber den nichtkatalytischen Reaktionen und gleichzeitig das Geheimnisvolle und Rätselhafte, das mit dem Begriff der Katalyse verbunden erscheint, verloren habe.

So weit wollen wir jedoch nicht gehen, da als für die Katalyse charakteristisches Merkmal immer die Vermittlung neuer Reaktionswege durch einen besonderen Stoff bleibt, und da ferner, insbesondere bei der heterogenen Gas-Katalyse, durch die eigenartigen Verhältnisse in den Grenzflächen Erscheinungen bedingt sind, die bei „gewöhnlichen“ chemischen Reaktionen, z. B. in Lösungen, nicht existieren. Das darf man aber vielleicht sagen: Eine ganz besondere Rätselhaftigkeit der Katalyse ist im Grunde nicht vorhanden, sondern die katalytischen Erscheinungen sind im Lichte der Zwischenreak-

<sup>57)</sup> Es ist von Interesse, daß nach neueren Anschauungen (z. B. Born und Franck, Ztschr. f. Physik **31**, 411 [1925]) auch bei den nicht-katalytischen Reaktionen zum Vollzug der Elementarprozesse zwischen zwei Molekelarten die Gegenwart dritter Stoffe erforderlich ist; die Wirkungsweise dieser besteht dabei jedoch in der Ermöglichung der Abgabe der Reaktionswärme, während bei den katalytischen Prozessen, wie wir gesehen haben, der Zusatzstoff seine Wirkung auf dem Wege der Hervorbringung von Zwischenreaktionen im weitesten Sinne entfaltet; siehe auch Bodenstein, Z. El. Ch. **31**, 343 [1925].

<sup>58)</sup> siehe Briefwechsel mit Liebig (herausgegeben von Kahlbaum, 1900), S. 12—13 [1859] und S. 269 [1868]. Auch an die Ostwaldsche Stufenregel sei erinnert.

tions-Theorie und der Adsorptions-Theorie betrachtet kaum mehr, allerdings auch nicht minder rätselhaft und geheimnisvoll als jedes andere chemische Geschehen.

Dem entspricht es, daß es ein isoliertes theoretisches Studium der Katalyse nicht geben kann, sondern daß dieses Studium der Katalyse vielmehr eng verknüpft sein muß mit dem Studium der Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt, und, sofern es sich um heterogene Gas-Katalysen handelt, auch mit der Untersuchung mehr „physikalischer“ Erscheinungen, insbesondere der Diffusion und der Adsorption mit ihren Gesetzmäßigkeiten. Das Verständnis, das wir der Katalyse entgegenbringen, wird also bestimmt durch unsere Kenntnisse auf reaktionskinetischem Gebiete überhaupt und kann jeweils nicht weiter reichen als diese. So ist denn die neueste Entwicklung der Theorie der Katalyse, wie sie sich z. B. in den Arbeiten von Forschern wie Haber, Bodenstein, Trautz, Herzfeld, Polanyi, Taylor, Langmuir, Lewis, Armstrong, Christiansen, Born und Franck und anderen zeigt, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalyse durchaus im Zusammenhang mit der fortschreitenden Erkenntnis über das Wechselspiel der Molekeln und Atome und schließlich auch der Elektronen und Ionen erforscht wird. Auf diese Dinge einzugehen, würde aber den Rahmen meines Vortrages überschreiten; ich muß mich vielmehr mit der bloßen Bemerkung begnügen, daß geradezu eine ganz neue Ära der katalytischen Forschung damit angehoben hat, daß neben der kinetischen Gastheorie auch die neueren Forschungen über den Aufbau der Materie, insbesondere die neue Atom-Theorie sowie die Quanten-Theorie (mithin auch die Ergebnisse der Photochemie) zur Grundlage genommen werden. Von da aus kann man die heterogene Katalyse der Gasreaktionen etwa nach Haber definieren als einen „Vorgang, dessen erste Phase anscheinend eine elektrodynamische Verzerrung des Moleküls durch die Atomfelder an der Grenze des festen Kontaktstoffes gegen den Gasraum, also eine Erscheinung aus einem Gebiete der Molekularphysik darstellt“<sup>59)</sup>; oder nach Bodenstein<sup>60)</sup> als einen Vorgang, der dadurch verursacht ist, daß die an der Oberfläche adsorbierten Molekeln infolge der von dieser Oberfläche ausgehenden Kraftfelder deformiert werden, so daß sie nicht mehr die reaktionsträgen, normalen Gebilde wie im Gasraume darstellen. Wie Bodenstein hervorgehoben hat, erfährt so eine ältere, seinerzeit recht hypothetische Anschauung über das Wesen der Katalyse, nämlich die Vorstellung, die Raschig in einem 1906 gehaltenen Vortrage<sup>61)</sup> im Sinne einer durch den Katalysator bewirkten Deformation der Molekeln entwickelt hat, eine nachträgliche Rechtfertigung und Wiederauferstehung.

Mit dieser auf Atomphysik und Affinitätslehre aufbauenden neuen Phase der Entwicklung der katalytischen Theorie sich ausgiebig zu befassen, wird dem katalytischen Praktiker, der die Katalyse in erster Linie als eine Art Kunst zu betreiben hat, nicht immer möglich sein, auch ist eine ersprießliche Betätigung auf dem Gebiet der katalytischen Erfindertätigkeit nicht durchaus an eine volle Beherrschung der katalytischen Theorie gebunden. Dabei ist jedoch die lebhaftere neuere Entwicklung der Wissenschaft von der

<sup>59)</sup> Naturwissenschaften 10, 1048 [1922].

<sup>60)</sup> A. 440, 177 [1924].

<sup>61)</sup> Z. Ang. 19, 1748 [1906]; s. auch Zelinsky, B. 58, 2755 [1925], mit dem Hinweis auf ähnliche Gedanken Mendelejeffs.

Katalyse auch vom industriellen Standpunkt aus sehr zu begrüßen, und zwar nicht nur darum, weil von ihr eine neue Befruchtung der katalytischen Praxis zu erwarten ist, sondern im besonderen auch deshalb, weil sie das Interesse neu zu beleben vermag, das in den chemischen Instituten der Hochschulen der Katalyse entgegen zu bringen ist und das vorübergehend an manchen Orten etwas nachgelassen hatte. Dem Chemiestudierenden, der in Fabrikbetriebe überzutreten gedenkt, ist eine mehr als oberflächliche Beschäftigung mit der Katalyse dringend zu raten, nicht nur zur Vervollständigung seiner chemischen Ausbildung überhaupt, sondern auch mit Rücksicht darauf, daß die Bedeutung der Katalyse in der chemischen Industrie geradezu eine ungeheure ist, wobei diese Bedeutung, wie mir scheint, in Zukunft durchaus nicht abnehmen, sondern eher noch stark zunehmen wird. Hier liegt fürwahr ein Land der unbegrenzten Möglichkeiten bereit, das dem phantasiebegabten, verständnisvollen und ausdauernden Chemiker befriedigende, ja im Glücksfalle reiche Ernten verspricht.

Und blicken wir aus dem Laboratorium und dem Fabrikgebäude hinaus in die Welt, so zeigt sich, daß auch in der Natur kein Gebiet chemischen Geschehens existiert, wo die Katalyse nicht anzutreffen wäre: in der sogenannten leblosen Natur wie im Leben der Organismen — hier insbesondere in Form der wichtigen Enzym-Reaktionen<sup>62)</sup> — gehen allenthalben katalytische Prozesse vor sich, so daß wir am Ende die Katalyse als eine unbedingte natürliche Notwendigkeit anzusehen haben, ohne die ein geregelter Ablauf des Geschehens überhaupt nicht denkbar ist. Eine Chemie ohne Katalyse ist schließlich gar nicht vorstellbar. Beides ist in der Natur gleich bedingt und gleich notwendig: die chemischen Widerstände, die sich einem hemmungslosen augenblicklichen Ablauf aller Reaktionen entgegenstellen, wie die Katalysatoren, die in zahllosen Fällen chemische Widerstände zu überwinden vermögen.

Dieser universalen Bedeutung der Katalyse entsprechend wird auch die Betätigung des mit ihr sich beschäftigenden Praktikers in Zukunft vielleicht eine noch weitergehende und vertieftere sein müssen. Man wird die in zahlreichen Erfolgen bewährten bisherigen Methoden zur Auffindung und Verwirklichung neuer katalytischer Reaktionen zwar nicht verlassen, jedoch in zunehmendem Maße bei der katalytischen Durchdringung bisher unerschlossener Gebiete die Fortschritte der katalytischen Theorie als Mittel zur Erweiterung und zur Erleichterung der praktischen Forschung benutzen, und man wird, was hiermit eng zusammenhängt, bemüht sein, von der organischen Natur selbst immer mehr Lehre anzunehmen, wenn diese sich gegenüber den oft recht groben katalytischen Hilfsmitteln unserer technischen Praxis äußerst feiner, größtenteils noch verborgener, dabei aber nicht minder wirksamer katalytischer Mittel bedient.

#### **Zeittafel zur Entwicklung der katalytischen Forschung.**

- 1781. Parmentier: Verzuckerung von Stärke durch Säuren (1808 Döbereiner, 1811 Kirchhoff).
- 1806. Clément und Désormes: Stickoxyde als Vermittler der SO<sub>2</sub>-Oxydation durch Luft.

<sup>62)</sup> vergl. hierzu die Arbeiten über Fermente, Toxine, Hormone usw. von van't Hoff, Arrhenius, Pasteur, Duclaux, Buchner, E. Fischer, Loew, Henri, Michaelis, v. Euler, Abderhalden, Neuberg, Willstätter, Kuhn und anderen; s. auch Oppenheimer, Fermente; v. Euler, Chemie der Enzyme; Höber, Physiologische Chemie der Zelle und Gewebe usw.

1817. H. Davy: Einwirkung erwärmten Platins auf brennbare Gase und Dämpfe; schädliche Einflüsse dabei.
1818. Thénard: Zersetzung von  $H_2O_2$  durch Platin.
- Um 1820. Döbereiner: Katalytische Wirkung von Platin bei gewöhnlicher Temperatur. Verschiedene Katalysen.
1823. Dulong und Thénard: Beeinflussung von Gasreaktionen durch Metalle (NO-Reduktion, Knallgas-Katalyse).
1834. Mitscherlich: Zerfall von Alkohol unter Einwirkung von  $H_2SO_4$  in Äther und Wasser.
1834. Faraday: Katalyse von Gasgemischen.
1836. Berzelius: Name und Definition der Katalyse.
1839. Kuhlmann: Katalytische Ammoniak-Oxydation mittels Platins.
- Um 1860. Schönbein: Zahlreiche Katalysen.
1884. M. Traube: Erste „Aktivierungs“-Fälle.
1901. Ostwald: Vortrag über Katalyse; neue Definition. Weiterhin Arbeiten von Nernst, Haber, Bodenstein, Bredig, Sabatier, Willstätter und anderen.
- Nach 1910. Weiterentwicklung der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit und der Katalyse (Trautz, Herzfeld, Polanyi, Lewis, Langmuir, Taylor, Christiansen, Born und Franck und andere).

#### Einige Daten zur Entwicklung der Katalyse in der Technik.

1868. Deacon und Hurter: Katalytische Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Luft.
1875. Clemens Winkler:  $SO_3$ -Katalyse aus  $SO_2$  und Luft mit Platin.
1882. Tollens und Loew (Fabrik Merklin): Katalytische Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd.
1885. Chance und Claus: Katalytische  $H_2S$ -Oxydation zu Schwefel.
1890. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, R. Knietsch:  $SO_3$ -Kontaktprozeß mit Röstgasen mittels Platins durchgeführt.
1895. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Sapper: Katalytische Phthalsäure-Gewinnung aus Naphthalin und Schwefelsäure mittels Quecksilbers.
1898. Verein chem. Fabriken, Hasenbach und Clemm: Das Platin beim  $SO_3$ -Prozeß durch Eisenoxyd ersetzt.
1901. Polzeniusz: Zusatz von Chlorid bei der Stickstoff-Aufnahme von Calciumcarbid.
1902. Normann: Begründung der katalytischen Fett-Härtung.
1903. W. Ostwald: Salpetersäure-Herstellung durch katalytische Oxydation von  $NH_3$  mit Platin-Kontakt.
1907. Raschig: Katalytische Herstellung von Hydrazin.
1908. Haber: Katalytische Hochdruck-Synthese des Ammoniaks begründet.
- Um 1910. Grünstein (nach Wunderlich): Acetaldehyd aus Acetylen.
- 1910—1914. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Aktivierte Kontaktmassen für die Ammoniak-Synthese; technische Durchführung der Hochdruck-Synthese durch C. Bosch.
1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Katalytische Herstellung von Wasserstoff aus  $CO + H_2O$ .  
Katalytische CO-Reduktion unter Druck zu verschiedenen organischen Verbindungen.  
Katalytische Reduktion von Nitro-benzol zu Anilin.
1914. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Katalytische Ammoniak-Oxydation mit Eisenoxyd-Wismutoxyd.
1916. Wohl, Gibbs: Gewinnung von Phthalsäure, Anthrachinon usw. durch partielle katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen.
1917. Farbenfabriken vorm. F. Bayer: Katalytische Oxydation von  $H_2S$  mittels aktiver Kohle in Gegenwart von  $NH_3$ .

1918. Lamb: CO-Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur mittels „Hopcalits“ (Cu—Mn-Oxyd bzw. Cu—Mn—Co—Ag-Oxyd).
1923. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Katalytische Methanol-Herstellung durchgeführt.
- 1924—1925. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Blausäure-Herstellung aus Kohlenoxyd und Ammoniak bzw. aus Formamid.

### 3. D. Holde und N. N. Godbole: Zur Kenntnis der höchstschmelzenden gesättigten Säuren (Lignocerin- und Hexakosansäure) des Erdnußöles<sup>1)</sup>.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 30. November 1925.)

Zwecks Herstellung der bisher noch nicht bekannten Anhydride der Arachinsäure,  $C_{22}H_{44}O_2$ <sup>2)</sup>, und Lignocerinsäure,  $C_{24}H_{48}O_2$ , mit denen wir die Kenntnis der Anhydride gesättigter Fettsäuren bis zu einem gewissen Abschluß bringen wollten, versuchten wir, die genannten Säuren, von denen die erstere in Mengen von etwa 3–4%, die letztere in kleineren Mengen (1.2–2.4%) im Erdnußöl vorkommen soll, aus diesem Öl rein abzuscheiden. Hierbei stießen wir, als wir nach den bekannten Verfahren der Literatur<sup>3)</sup> durch Umkrystallisieren der Säuren des Erdnußöles aus Alkohol arbeiten wollten, auf außerordentliche Schwierigkeiten, aber auch auf vielfache Widersprüche der Literatur bezüglich Elementarzusammensetzung und Schmelzpunkt der genannten Säuren.

Nach Ehrenstein und Stuever<sup>4)</sup> z. B. soll die Arachinsäure des Erdnußöles nicht, wie bisher durch Jahrzehnte angenommen wurde, *n*-Eikosansäure,  $C_{20}H_{40}O_2$ , sondern Isobehensäure,  $C_{22}H_{44}O_2$ , darstellen; allerdings sind die Angaben dieser Forscher über die näheren Bedingungen der Isolierung der Isobehensäure und der Feststellung der Abwesenheit einer Säure  $C_{20}H_{40}O_2$  recht unvollständig.

Kreiling<sup>5)</sup> schied als erster Lignocerinsäure,  $C_{24}H_{48}O_2$ , vom Schmp.  $81^\circ$  durch Auflösen der Gesamtfettsäuren des Erdnußöles in heißem 95-proz. Alkohol, Abfiltrieren der beim Erkalten ausgeschiedenen flockigen Krystalle und wiederholtes Umkrystallisieren der letzteren aus größeren Mengen Alkohol ab.

Der Schmelzpunkt und die Elementarzusammensetzung der Säure entsprachen der von Hell und Hermanns<sup>6)</sup> aus Buchenholzteer-Paraffin abgeschiedenen Lignocerinsäure. Ein weiterer überzeugender Beweis völliger Reinheit und Einheitlichkeit der Säure, z. B. nach der schon zur Zeit Kreilings bekannten Heintzschen Methode<sup>7)</sup> der fraktionierten Fällung gesättigter Säuren mittels Magnesiumacetats wurde nicht erbracht.

H. Meyer, L. Brod und W. Soyka schieden später<sup>8)</sup> durch Fraktionierung der gesättigten Säuren des Erdnußöles mit Lithiumacetat als schwerstlöslichen Anteil eine Mischung von Arachin- und Lignocerinsäure und aus

1) Auszug aus der Dissertation von N. N. Godbole, Berlin, Universität 1925.

2) siehe weiter unten zu Fußnote 4.

3) Gößmann, A. **89**, 1 [1854]; Kreiling, B. **21**, 880 [1888].

4) J. pr. [2] **105**, 199 [1923]. 5) B. **21**, 880 [1888]. 6) B. **13**, 1713 [1880].

7) J. pr. [1] **66**, 3 [1855]. 8) M. **34**, 1113 [1913].