

222. Otto Schmidt: Mechanismus der katalytischen Hydrierung^{1), 1a)}.

(Eingegangen am 7. Mai 1935.)

Wir sind gewohnt, heterogene Reaktionen, zu denen auch die katalytische Hydrierung zählt, als Oberflächen-Reaktionen zu betrachten; diese Auffassung ist zweifellos in vielen Fällen berechtigt, doch trifft sie nicht generell auf die katalytische Hydrierung zu und insbesondere nicht auf die katalytische Hydrierung mit Hilfe von Nickel, Palladium, Platin und die Darstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff mit Eisen-Kontakten. Die Vorstellung, daß z. B. die Vereinigung von Wasserstoff mit Äthylen an der Oberfläche des als Katalysator dienenden, feinverteilten Nickels vor sich geht, ist ja sehr naheliegend, doch werden wir sehen, daß zum mindesten der erste Teil des Prozesses, die Wasserstoff-Aktivierung, sich bei der Äthylen-Hydrierung und dem Ammoniak-Prozeß mit Kontakten der Eisen- und Platingruppe nicht an der Oberfläche, sondern in der metallischen Lösung vollzieht.

Die Erfahrung lehrt, daß im allgemeinen der Katalysator um so wirksamer ist, in je feinerer Verteilung er vorliegt. Vom Standpunkt der Oberflächen-Theorie war dies zu erwarten, denn durch die Verteilung wächst ja die Oberfläche. Wir werden jedoch sehen, daß in vielen Fällen die feine Verteilung nur eines der zahlreichen Mittel ist, die Diffusion in das Innere zu erleichtern. Wie aus den Versuchen von Bredig²⁾ hervorgeht, ist eine völlig glatte, porenlose Oberfläche hydrierungs-katalytisch unwirksam, auch wenn sie noch so groß ist. Man sieht also, daß die Größe der Oberfläche als solche ohne Einfluß ist.

Taylor³⁾ gibt für eine fein verteilte, zerklüftete Katalysator-Oberfläche ein charakteristisches Bild in der bekannten Profil-Zeichnung:

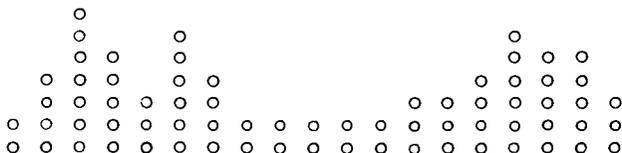


Fig. 1: Profil einer Katalysatoren-Oberfläche nach Taylor.

In dieser ragen die einzelnen Atome der Oberfläche gewissermaßen auf Stäben in den Raum hinein. Diese sollen die aktiven Stellen des Katalysators bilden, da hier freie Valenzen auftreten. Doch ist diese Auffassung recht unwahrscheinlich. Denn aus den Arbeiten von Tammann⁴⁾ wissen wir, daß schon bei mäßigen Temperaturen (200°) Stäbchen oder Lamellen aus Gold von 0.4 μ Dicke nur eine kurze Lebensdauer haben und wegen des relativ hohen Dampfdrucks an diesen Stellen durch Sinterung verschwinden; wieviel leichter dann solche atomarer Dimensionen!

¹⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 193 [1925], (A) **165**, 133, 209 [1933].

^{1a)} O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **39**, 824 [1933].

²⁾ O. Bredig u. R. Allolio, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 41 [1927].

³⁾ H. S. Taylor, Journ. physical Chem. **30**, 145 [1926]; Proceed. Roy. Soc. (A) **108**, 105 [1925].

⁴⁾ G. Tammann u. W. Boehme, Ann. Physik [5] **12**, 820 [1932].

Der Ort des katalytischen Geschehens wird weiter vielfach⁵⁾ an die Stellen höchsten Potentials, die Kanten und Spitzen der Mikro-krystalle, verlegt. Wir wissen ja, daß Ecken und Kanten bei zahlreichen Vorgängen, wie Krystall-Wachstum, Kondensations-Erscheinungen, Elektrizitäts-Austritt, eine wichtige Rolle spielen. Dann bedeutet also feine Verteilung Schaffung möglichst vieler solcher Mikro-krystalle mit ihren Ecken und Kanten.

Diese Überlegung ist zweifellos in vielen Fällen richtig. Aber viele technische Wasserstoff-Katalysatoren, wie der durch Reduktion von stückigen Eisenoxyden mit Zusätzen erhaltene Ammoniak-Kontakt, sind gar nicht fein verteilt, sondern haben eine glatte Oberfläche; sie besitzen jedoch, was zu ihrer Wirksamkeit nötig ist, Poren von sehr kleinen Dimensionen, die bei der Reduktion der Oxyde sich bilden und wahrscheinlich atomaren Größen-Verhältnissen nahestehen. Die Anhänger der „Oberflächen-Theorie“ sprechen nun von einer „inneren Oberfläche“. Offenbar können jedoch die Verhältnisse im Innern eines Kontaktes von denen an seiner äußeren Oberfläche sehr verschieden sein, denn an der äußeren Oberfläche ist der adsorbierte Körper nur halbseitig von dem Adsorbens und seinen Kräften umgeben, während der im Innern des Adsorbens adsorbierte Körper von allen Seiten von dem Adsorbens und seinen Kräften eingeschlossen ist. Wenn die Kräfte groß sind, werden wir mit großen Unterschieden rechnen müssen. Wir wollen die Bedeutung eines solchen Unterschiedes durch ein Beispiel erläutern:

Wir lösen Kochsalz in Wasser; dabei entstehen die Ionen Na^+ und Cl^- ; die zur Sprengung des NaCl -Gitters nötige Arbeit wird durch die Solvatations-Wärme der Ionen gedeckt; jedes der beiden Ionen, die bei der elektrolytischen Dissoziation entstehen, ist von kugelförmigen Schalen von Wasser-Dipolen umgeben, die nach dem Zentral-Ion gerichtet sind. Wenn wir es fertig bringen könnten, ein Ion so an die Oberfläche des Wassers zu bringen, daß es nur halbseitig von Wasser-Dipolen umgeben wäre, so müßten wir hierzu die Hälfte der Solvatations-Wärme S aufwenden, die sehr beträchtlich ist und für Na^+ etwa 110 Cal, für Cl^- etwa 70 Cal ausmacht. Der Zustand dieses Ions an der Oberfläche wäre höchst labil; es würde beim kleinsten Anstoß unter Gewinn der Energie $\frac{1}{2} S$ in das Innere zurückkehren.

Genau dieselben Gesichtspunkte gelten für jeden elektrolytischen Vorgang; wenn wir also wüßten, daß beim Lösen von molekularem Wasserstoff in Palladium als aktive Form des Wasserstoffs Wasserstoff-Ionen von großer Solvatations-Wärme entstehen, so könnten wir sicher sein, daß diese aktive Form des Wasserstoffs sich nicht an der Oberfläche befindet, daß also mindestens die erste Stufe des Prozesses der katalytischen Hydrierung, die Aktivierung des Wasserstoffs, sich im Innern des Metalles, in der metallischen Lösung, vollzieht.

Nun ist durch die Untersuchungen von Coehn und seinen Mitarbeitern erwiesen⁶⁾, daß beim Lösen von Wasserstoff in Palladium positive Wasserstoff-Ionen entstehen; dies ergab sich u. a. daraus, daß der Wasserstoff in der metallischen Lösung mit dem positiven Strome wandert. Auch die von mir⁷⁾ eingehend untersuchten Sorptions-Verhältnisse und manche anderen

⁵⁾ vergl. z. B. G. M. Schwab, Die Katalyse, S. 193 [1931].

⁶⁾ A. Coehn u. W. Specht, Ztschr. Physik **62**, 1 [1930]; A. Coehn u. H. Jürgens, Ztschr. Physik **71**, 179 [1931]; A. Coehn u. K. Sperling, Ztschr. Physik **83**, 291 [1933].

⁷⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **133**, 283 ff. [1928].

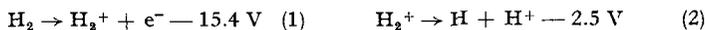
Beobachtungen⁸⁾ weisen darauf hin, daß der von den typischen Hydrierungs-Katalysatoren Ni, Pt, Pd aufgenommene Wasserstoff im Metall in Form von positiven Ionen vorhanden ist.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen haben meine massenspektrographischen Untersuchungen über die Emission von positiven Ionen aus Metalldrähten gezeigt⁹⁾, daß sich unter diesen Ionen, entgegen den Literatur-Angaben, keine Protonen befinden; die Austritts-Arbeit dieser H⁺-Ionen, die numerisch mit der Solvatations-Wärme von H⁺ identisch ist, ist viel zu groß, als daß Protonen die Metalle bei den Temperaturen der üblichen Emissions-Temperatur (mittlere bis helle Rotglut) verlassen könnten.

Wir bestimmen nunmehr die Größe der Solvatations-Wärme von H⁺ in den Metallen, die den typischen Hydrierungs-Katalysatoren zugrunde liegen.

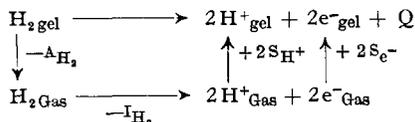
Die Ionisierung des Wasserstoffs z. B. durch Elektronen-Stoß im Gaszustand führt zunächst gemäß (1) zu H₂⁺, das jedoch unbeständig ist und gemäß (2) in H⁺ + H übergeht, welches letzteres bei weiterer Ionisation gemäß (3) nochmals H⁺ liefert, so daß das summarische Ergebnis durch (4) wiedergegeben wird.

Die für jede Dissoziation im Gaszustand erforderliche Arbeit ist in e V, abgekürzt V, angegeben (1 V = 23 Cal.).



Wir wollen uns nunmehr die Energie-Verhältnisse beim Lösen von Wasserstoff in den typischen Hydrierungs-Katalysatoren mit Hilfe eines Kreisprozesses klarmachen.

Wir haben den Vorgang der Lösung von Wasserstoff z. B. in Pt; der Wasserstoff werde zunächst als solcher adsorbiert (Adsorptions-Wärme A_{H₂}) und wandere dann in das Metall, wobei er elektrolytisch dissoziiert wird (Wärme-Tönung Q). Dann ist A_{H₂} + Q = L, wo L die experimentell ermittelte Lösungswärme des Wasserstoffs im Metall ist¹⁰⁾; führen wir noch die Bezeichnung I_{H₂} für die Ionisations-Wärme des Wasserstoffs gemäß (4), S_{H⁺} und S_{e⁻} für die Solvatations-Wärmen von H⁺ und e⁻ im Metall ein, so haben wir:



Somit ist

$$-A_{\text{H}_2} - I_{\text{H}_2} + 2S_{\text{H}^+} + 2S_{e^-} = Q \quad (5)$$

$$2S_{\text{H}^+} + 2S_{e^-} = I_{\text{H}_2} + L \quad (6)$$

Für feinverteiltes Platin wurde L zu 30 Cal = 1.3 V¹⁰⁾, für feinverteiltes Nickel zu 11.4 Cal¹¹⁾ = 0.5 V bestimmt.

⁸⁾ R. Vieweg, Ann. Physik **74**, 146 [1924]; A. Janitzky, Ztschr. Physik **31**, 277 [1925]. ⁹⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **152**, 269 [1931].

¹⁰⁾ Man kann im Zweifel sein, welche Werte von L man wählen soll, die für das feinverteilte oder für das kompakte Metall; die letzteren sind erheblich kleiner, da sie durch die Arbeit für die Aufweitung des Gitters verringert werden, während die ersteren durch die Adsorptionswärme überhöht sind. Da aber die Werte von L auch im ersten Fall gegenüber der von I_{H₂} (4) bei Pt und Ni keine nennenswerte Rolle spielen, so kann dieser Fehler vernachlässigt werden. ¹¹⁾ McBain, Sorption of gases, S. 422 [1932].

¹¹⁾ Foresti, Gazz. chim. Ital. **53**, 487 [1923].

Damit die Ionisation des Wasserstoffs gemäß (4) in der metallischen Lösung erfolgen kann, müssen also die Werte der Solvatations-Wärmen S_{H^+} und S_{e^-} genügend groß sein.

Der Wert von S_{e^-} stellt den Energie-Gewinn dar, der beim Lösen des Elektrons im Metall entsteht; er ist numerisch gleich der Arbeit, die das Herausbringen eines Elektrons aus dem Metall in den Gasraum benötigt. Diese Arbeit ist aber nach Richardson zu bestimmen und für fast alle in Frage kommenden Metalle bekannt: es ist, wie oben bereits ausgeführt, die Austritts-Arbeit ϕ . Es ist nun sehr bemerkenswert, daß die den typischen Hydrierungs-Katalysatoren zugrunde liegenden Metalle durch hohe Austritts-Arbeit charakterisiert sind, wie Tabelle 1 zeigt. Die hohe Austritts-Arbeit bedingt hohe Elektronen-Affinität.

Tabelle 1: Austritts-Arbeit ϕ für Elektronen^{11a)}.

	Fe	Co	Ni	Cu	Pt				
$\phi = 4.0^{12)}$		4.3 ¹²⁾	5.0 ^{11a)}	3.9 ¹⁴⁾	5.0 ¹³⁾	i. M. 5.5.			
	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Al
$\phi = 1.8^{15)}$	1.6 ¹⁶⁾	1.4 ¹⁶⁾	1.4 ¹⁶⁾	2.7 ¹⁶⁾	2.2 ¹⁶⁾	1.8 ¹⁶⁾	1.6 ¹⁶⁾	3.0 ¹⁵⁾	

Aus Gleichung (6) ergibt sich für Pt: $S_{H^+} = 10.9$ V; für Nickel $S_{H^+} = 11.0$ V, also nahezu der gleiche Wert. J. Franck¹⁷⁾ fand auf einem etwas anderen Wege und mit etwas anderen Werten für ϕ für Pt $S_{H^+} = 10.7$ V; die Werte von $S_{H^+} = 10.9$ und 11.0 V bzw. 10.7 V sind praktisch gleich der Hydratations-Wärme von H^+ (~ 10.9 V = 250 Cal). Dies ist sehr bemerkenswert. Offenbar findet im Metall wie im Wasser um das H^+ -Ion Schwarmbildung statt, die die von Coehn beobachtete, äußerst kleine Wanderungs-Geschwindigkeit von H^+ in Pd erklärt.

Mit abnehmender Elektronen-Affinität muß die gemäß (6) beim Lösungsvorgang zuzuführende Wärme immer größer werden, vorausgesetzt, daß S_{H^+} seinen Wert von ~ 11.0 V behält. Dann aber wird die Aktivierung des Wasserstoffs gemäß (6) immer unwahrscheinlicher; bei Cs müßte z. B. die Größe von $L = -6.6$ V = -152 Cal betragen, wenn Reaktion eintreten sollte; d. h. unter mittleren Reaktions-Bedingungen ist die Wahrscheinlichkeit des Verlaufs der Wasserstoff-Aktivierung gemäß (6) gleich Null. Trotzdem läßt sich mit Caesium als Katalysator die Äthylen-Hydrierung ausführen¹⁸⁾. Wir vermuten, daß der Reaktions-Mechanismus in beiden Fällen ganz verschieden ist.

Wir fragen uns nun, welche Elemente befähigt sind, die C:C-Bindung zu hydrieren. Wir wählen ein besonders leicht zu hydrierendes Olefin, das Äthylen, für unsere Versuche und benützen alle Elemente im Zustand

^{11a)} vergl. a. die Zusammenstellung in Rev. mod. Physics 7, 123 [1935].

¹²⁾ F. Jentsch, Ann. Physik 27, 129 [1908].

¹³⁾ F. Deininger, Ann. Physik 25, 285 [1908].

¹⁴⁾ A. Wehnelt u. S. Seiliger, Ztschr. Physik 38, 443 [1926].

¹⁵⁾ A. Güntherschulze, Ztschr. Phys. 31, 507, 32, 138, 187 [1925].

¹⁶⁾ vergl. Geiger-Scheel, Handb. d. Physik XIV, 73 [1927].

¹⁷⁾ J. Franck, Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen 1933, 293; vergl. a. O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. 39, 831 [1933].

¹⁸⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) 165, 211 [1933].

feinster Verteilung; wir wählen die Elemente als solche, in reiner Form, da feststeht²⁰⁾, daß die Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung nur erfolgen kann, wenn die betreffenden Metalle wenigstens teilweise als solche vorhanden sind; wir vermeiden endlich Zusätze, da sonst in vielen Fällen nicht festgestellt werden kann, welcher Teil der Mischung Aktivator, welcher Katalysator ist.

Fein verteilte Metalle lassen sich durch die übliche Reduktion der Oxyde mit Wasserstoff nur dann erhalten, wenn diese Oxyde leicht reduzierbar sind; um auch in anderen Fällen fein verteilte Metalle zu erhalten, lösen wir die Metalle (Cr, Mn, Ba, Sr, Ca usw.) in Quecksilber und verdampfen dieses im Hochvakuum²⁰⁾.

Das Resultat der Hydrierungsversuche, die bei milden Bedingungen ($t = 0\text{—}200^{\circ}$) ausgeführt wurden, ist in der Tabelle 2 wiedergegeben. Die Zahlen bedeuten die Aktivitäten, d. h. das relative Verhältnis der Geschwindigkeit der Hydrierungs-Reaktion. 0 ist inaktiv, 1 schwach, 2 mittel, 3 stark aktiv; die Bewertung ist in der Regel das Resultat zahlreicher eigener Versuche²¹⁾, wobei mit der größten Sorgfalt aktivierende wie vergiftende Zusätze ausgeschaltet wurden; die angegebenen Zahlen haben indes nur die Bedeutung von Näherungs-Werten, die jedoch für die folgenden Überlegungen genügen.

Tabelle 2: Die Aktivität von feinverteilten Elementen bei der Hydrierung von Äthylen.

1. Gruppe Na = 0, K = 0, Rb = 0; 1, Cs = 2, Cu = 3, Ag = 0, Au = 0,
2. Gruppe Ca = 2, Sr = 2, Ba = 2, Zn = 0¹⁹⁾, Hg = 0,
3. Gruppe Al = 0, Tl = 0,
4. Gruppe C = 0, Pb = 0,
5. Gruppe As = 0, Bi = 0,
6. Gruppe Cr = 3,
7. Gruppe Mn = 3, Re = 2,
8. Gruppe Fe = 2, Co = 3, Ni = 3, Pd = 3, Pt = 3.

Ordnet man nun die aktiven Elemente, so findet man sie an zwei ganz verschiedenen Stellen des periodischen Systems; man kann sie in zwei scharf von einander unterschiedene Klassen einordnen:

Erste Klasse: Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, also die Metalle der Alkaligruppe mit hohem Atomgewicht und die Erdalkalimetalle. Diese Elemente stehen auf oder in der Nähe der Maxima der Atomvolum-Kurven; sie sind also durch großes Atom-Volumen AV und großen Atom-Radius r ausgezeichnet; da auch ihre Ionen-Radien r^+ und r^{++} relativ groß sind (Tabelle 3), ist die Feldstärke $F = Q/r^2$ in Ionen-Nähe relativ klein; daher sind bei diesen Metallen Hydride möglich, in denen der Wasserstoff die Rolle eines negativen Ions spielt, da die Feldstärke nicht ausreicht, um das an und für sich sehr lockere H⁻-Ion so zu deformieren, daß es zerfällt²²⁾.

¹⁹⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **165**, 212 [1933].

²⁰⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 213 [1925].

²¹⁾ O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **165**, 211 [1933].

²²⁾ O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **39**, 828 [1933].

Tabelle 3: Atom-Volumen, Ionisations-Potential in Volt, Atom-Radius in Å in den Klassen I und II.

	Klasse I							Klasse II					
	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Pt
AV ..	24	45	57	72	26	35	37.5	7	6.6	6.5	7.1	10	10
I	5.1	4.3	4.2	3.9	6.1	5.7	5.2	7.8	8.1	7.6	7.7	8.1	8.9
r	1.86	2.23	2.36	2.55	2.21	—	—	1.26	1.26	1.24	1.27	1.37	1.38
r ⁺ ...	0.98	1.33	1.49	1.65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
r ⁺⁺ ..	—	—	—	—	1.06	1.27	1.43	0.82	0.80	0.78	0.83	—	—

Die Austritts-Arbeit bei diesen Elementen ist klein (Tabelle 1). Von den Alkalimetallen besitzt das Kalium unter den Versuchs-Bedingungen noch keine Aktivität, das Rubidium eine schwache, das Caesium eine mittlere. Die Aktivität wächst hier mit dem Atomvolumen und mit fallender Austritts-Arbeit ϕ . Die Aktivität ist im höchsten Falle mittelmäßig.

Zweite Klasse: Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt. Alle diese Elemente stehen auf den Minima der großen Perioden der Atomvolum-Kurven; sie sind also durch kleines Atom-Volumen, kleinen Atom-Radius, kleinen Ionen-Radius und vielfach durch wechselnde Wertigkeit ausgezeichnet (Tabelle 3). Die Feldstärke ist daher in der Nähe, insbesondere der mehrwertigen Ionen, groß, und Hydride mehrwertiger Ionen sind nicht existenzfähig, da in den starken Ionen-Feldern des mehrfach geladenen Zentral-Ions das sehr lockere H⁻-Ion so deformiert wird, daß es zerfällt; der Kupferwasserstoff CuH leitet sich daher vom einwertigen Kupfer ab²³), und die Existenz des Nickelwasserstoffs NiH₂²⁴) ist höchst zweifelhaft²⁵). Die Austritts-Arbeit ist groß, sie wächst in der Eisen-gruppe mit abnehmendem Ionen-Radius von Fe über Co zu Ni. Die Elemente geben mit Wasserstoff feste Lösungen, in denen positive Wasserstoff-Ionen vorhanden sind. Die Elemente sind sehr aktive Katalysatoren, ihre Aktivität nimmt mit abnehmendem Atom- und Ionen-Radius zu.

Alle Elemente der zweiten Klasse sind Lücken-Elemente, deren innere Elektronen-Schale nicht ausgebaut ist; die wäßrigen Lösungen ihrer Salze mit Ausnahme der des einwertigen Kupfers sind gefärbt; die Färbung beruht, wie Fajans zeigte²⁶), auf einer Deformation der Wasser-Moleküle durch die starken Felder der Metall-Ionen.

Das Kupfer gehört zu den Übergangs-Elementen, es steht zwischen Ni und Zn, welch letzteres mit ungefärbten Anionen farblose Salze liefert. Zn vermag die Hydrierung der C:C-Bindung nicht zu katalysieren¹⁹).

Das Spektrum des Kupfers setzt sich aus zwei Typen zusammen: einem alkali-ähnlichen mit der Elektronen-Konfiguration 2 | 2 6 | 2 6 10 | 1 und einem alkali-unähnlichen der Konfiguration 2 | 2 6 | 2 6 9 | 2; letztere entspricht der eines Lücken-Elementes²⁷). Kupfer ist, wie oben ausgeführt,

²³) A. Sieverts u. A. Gotha, Ztschr. anorgan. Chem. **172**, 27 [1928]; A. **453**, 289 [1927]. ²⁴) W. Schlenk u. Th. Weichelfelder, B. **56**, 2230 [1923].

²⁵) O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **165**, 216 [1933].

²⁶) K. Fajans, Ztschr. Krystallogr. **66**, 334 [1928].

²⁷) Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik XXII, 258 [1929].

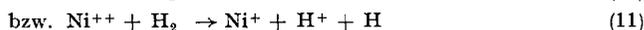
ein Übergangs-Element, das seinem spektralen und sonstigen Verhalten nach sowohl zur Klasse I wie zu Klasse II gezählt werden kann.

Im Metall sind freie Elektronen vorhanden; den freien Elektronen entsprechen Metall-Ionen, und zwar geht die Ionisation, wie Houston²⁸⁾ im Anschluß an die Sommerfeldschen Ausführungen über die Elektronen-Theorie der Metalle²⁹⁾ gezeigt hat, so weit, daß pro Atom annähernd soviele Elektronen in Freiheit gesetzt werden, als Valenz-Elektronen vorhanden sind. Die Prozesse sind umkehrbar^{29a)}, so daß wir z. B. beim Nickel die Reaktionsfolge haben:



Wir haben zahlreiche Beispiele, daß im Gasraum bei Zusammenstoßen. Ladungs-Änderungen besonders leicht eintreten, wenn die Energie-Änderungen gleich Null sind, z. B. bei den von Kallmann und Rosen beobachteten Umladungs-Prozessen³⁰⁾ (s. u.).

Bei Gegenwart von H_2 in der Metall-Lösung werden sich folgende Prozesse vollziehen können:



Bei dieser Reaktionsfolge geht hiernach Ni^{++} in Ni^+ , H_2 in H_2^+ bzw. $\text{H}^+ + \text{H}$ über. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß die Arbeit ΔI , um das Ion Me^+ im Gasraum in das Ion Me^{++} überzuführen, für die Metalle der zweiten Klasse annähernd der Arbeit $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + e^-$ im Gaszustand (17.9 V) entspricht, wie die Zusammenstellung zeigt:

	Cr	Fe	Ni	Cu	Pd
ΔI	16.6	16.5	18.2	17.8	19.8 (?)

Würde daher ein Ni^{++} -Ion im Gasraum mit H_2 zusammentreffen, so würde, wie sich aus den Arbeiten von Kallmann und Rosen ergibt³⁰⁾, bei der kleinen Differenz der zu leistenden Arbeiten praktisch jeder Stoß zum Ablauf der Reaktion führen:



Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß auch in der metallischen Lösung ähnliche Verhältnisse vorliegen. Die Wasserstoff-Aktivierung ist hiernach an den Übergang $\text{Me}^{++} \rightleftharpoons \text{Me}^+$ im Metall geknüpft.

Somit dürfte der Mechanismus der Wasserstoff-Aktivierung in der zweiten Klasse aufgeklärt sein: In den starken Feldern der mehrwertigen Metall-Ionen dieser Klasse findet in der metallischen Lösung Bildung der sehr energie-reichen „aktiven“ positiven Wasserstoff-Ionen statt; ob diese

²⁸⁾ W. V. Houston, Ztschr. Physik **48**, 458 [1928].

²⁹⁾ A. Sommerfeld, Ztschr. Physik **47**, 1 [1928].

^{29a)} C. Benedicks, Jahrbch. Radioakt. Elektron. **13**, 361 [1916].

³⁰⁾ H. Kallmann u. B. Rosen, Naturwiss. **1930**, 449.

^{30a)} Um den engeren Anschluß an die Formulierung von Kallmann u. Rosen zu finden, können wir annehmen, daß zunächst ein angeregtes H_2^{**} entsteht, das dann sofort weiter zerfällt: $\text{Ni}^{++} + \text{H}_2 = \text{Ni}^+ + \text{H}_2^{**} = \text{Ni}^+ + \text{H}^+ + \text{H}$.

freilich als solche die Hydrierung bewirken, indem sich z. B. die Ionen-Reaktion vollzieht:



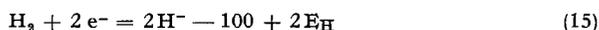
oder ob die Reaktion nach Rückwandlung von H^+ in H analog (7) gemäß (14) verläuft:



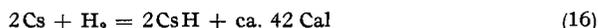
das kann z. Zt. nicht mit Sicherheit gesagt werden. Solange es sich, wie beim Stickstoff und Äthylen um kleine Moleküle handelt, die leicht durch die Mikro-poren in das Innere des Kontaktes an die Stellen gelangen können, an denen H^+ existenzfähig ist, wird man eine Reaktion nach (13) erwarten können, während in den Fällen, in denen das Eindringen in das Innere des Kontaktes durch die Größe und Sperrigkeit des Moleküls erschwert ist, mit einer Reaktion nach (14) rechnen kann, da die Arbeit zum Transport des H-Atoms an die Oberfläche ganz wesentlich kleiner ist als die von H^+ . Hienach sollten sich die Reaktionen nach (13) und (14) durch ihre Aktivierungs-Wärme bzw. Reaktions-Geschwindigkeit unterscheiden. Dies wird zurzeit geprüft.

Offenbar ist der Mechanismus der Wasserstoff-Aktivierung in der ersten Klasse ein völlig anderer.

Bei den Elementen der ersten Klasse ist die Austritts-Arbeit klein, die Elektronen-Affinität gering; an der Oberfläche dieser Metalle werden durch relativ geringe Zufuhr von Energie freie Elektronen auftreten; deshalb werden auch diese Elemente als Elektronen-Lieferanten in den Oxyd-Kathodenröhren verwandt³¹⁾; die Austritts-Arbeit ist bei den besten Sorten dieser Röhren, die Cs und Ba enthalten, sehr klein und beträgt nur 0.6 V³¹⁾. Die Dissoziations-Arbeit von H_2 im Gaszustand, die etwa 100 Cal beträgt, wird daher um den Betrag der Elektronen-Affinität des Wasserstoffatoms E_{H} vermindert:



Hylleraas hat den Wert von E_{H} zu 16.3 Cal bestimmt³²⁾, so daß der Energie-Bedarf von (15) 67.4 Cal beträgt. Hiervon ist noch der Solvatationswert $2S_{\text{H}^-}$ für die Reaktion am oder im Metall in Abzug zu bringen. Wir erhalten unter positiver Wärme-Tönung Bildung von Metallhydriden, in denen der Wasserstoff die Funktion eines negativen Ions hat, z. B.:



Wie Hüttig und Krajewski nun gefunden haben³³⁾, ist ein Teil der Wasserstoff-Ionen in diesen Hydriden frei beweglich; sie „vagabundieren im Gitter“. Da die Dissoziations-Arbeit für H^- schon im Gasraum klein ist und noch kleiner wird in einem Medium, dessen Dissoziationskonstante größer ist als 1, so haben wir im Innern des Hydrid-Krystalles der Elemente der ersten Klasse ein Gleichgewicht:



das stark zugunsten des Ausdrucks der rechten Seite verschoben sein dürfte.

³¹⁾ vergl. Handb. d. Physik XIV, 86 [1927]; H. Rothe, Ztschr. Physik **36**, 757 [1926]; W. Heinze, Ann. Physik [5] **16**, 41 [1933].

³²⁾ E. A. Hylleraas, Ztschr. Physik **60**, 624 [1930], **63**, 291 [1930].

³³⁾ G. Hüttig u. A. Krajewski, Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 133 [1924].

In der ersten Klasse verläuft die Aktivierung des Wasserstoffs also über das negative Wasserstoff-Ion als Zwischenprodukt. Die Hydrierung selbst dürfte nach (14) erfolgen.

Es bleibt noch die Besprechung einer Anzahl metallischer Elemente, die in feinverteiltem Zustand nicht befähigt sind, die Hydrierung der C:C-Bindung zu katalysieren, wohl aber die der N:O- bzw. C:O-Bindung.

Betrachten wir zunächst die Reduktion der N:O-Bindung im Nitro-benzol unter Bildung von Anilin, so sind hierzu Metalle geeignet, deren Oxyde leicht, d. i. unter positiver Wärme-Tönung, reduziert werden, wie Ag, Au, Pb und Cu. Hier betragen die Wärme-Tönungen bei der Reduktion mit Wasserstoff:

Ag ₂ O	Au ₂ O ₃	PbO ₂ zu PbO	PbO	CuO
51.3	70.1	45.3	5.2	20.1

Der Mechanismus des Prozesses ist hier offenbar der, daß der metallische Katalysator dem Nitro-benzol der Reihe nach die beiden Sauerstoffatome entzieht, wobei er selbst an der Oberfläche in das Metalloxyd verwandelt wird, das dann durch Wasserstoff wieder in das Metall zurückverwandelt wird; gleichzeitig geht Nitro-benzol in ein Radikal $C_6H_5 \cdot N < O$ bzw. $C_6H_5 \cdot N <$ über, das am Katalysator in $C_6H_5 \cdot NH_2$ verwandelt wird; doch ist der Mechanismus dieses Teilvorganges zur Zeit noch unbekannt. Die Überführung des $C_6H_5 \cdot NO_2$ in $C_6H_5 \cdot N <$ bedarf hiernach keines Wasserstoffs; wir wissen ja, daß wir die Umwandlung von Nitro-benzol in Azobenzol mit feinverteilten Metallen bei Abwesenheit von Wasserstoff ausführen können. Diese Reaktion ist als eine reine Oberflächen-Reaktion anzusprechen.

Die Reduktion des Kohlenoxydes und der Kohlensäure zu Methan mit Nickel oder Kobalt als Kontakt ist anscheinend — wenigstens im ersten Stadium des Prozesses — der Nitro-benzol-Reaktion analog; die Aktivierung des Wasserstoffs für den sich anschließenden Prozeß der Wasserstoff-Anlagerung ist jedoch bei den Metallen der zweiten Klasse und Ag, Au, Pb wahrscheinlich verschieden.

Es erscheint von Interesse, zu untersuchen, weshalb die Metalle Ag, Au, Pb die Hydrierung der Äthylen-Bindung nicht zu katalysieren vermögen. Nach ihrer Elektronen-Affinität¹⁶⁾, die durch den Wert von ϕ charakterisiert ist, gehören diese Metalle zur zweiten Klasse. Hier ist aber die Aktivierung von H₂ an den Übergang $Me^{++} \rightleftharpoons Me^+$ geknüpft, der bei einem typisch 1-wertigen Metall, wie Ag, nicht angenommen werden kann. Aber auch bei Pb scheint dieser Übergang nicht einzutreten, denn für Pb stimmen die von Houston²⁸⁾ berechneten Werte am besten mit der Annahme überein, daß nur ein Valenz-Elektron im Metall abdissoziiert ist. Ähnliches dürfte wohl auch für Au gelten, das dem 1-wertigen Silber so nahe steht. Die Leichtigkeit des Übergangs vom 1- in den 2-wertigen Zustand, der für die katalytischen Eigenschaften der Metalle der zweiten Klasse erforderlich ist, findet sich anscheinend nur bei den Lücken-Elementen, zu denen Silber, Blei, und Gold nach Bohr nicht gehören.

Überblicken wir nun das Bild, das wir von dem Mechanismus der katalytischen Hydrierung in den verschiedenen Körpergruppen mit den verschiedenen Katalysatoren erhalten haben, so weist es eine bunte Mannigfaltigkeit auf.

Betrachten wir nochmals die Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung, so hat sich gezeigt, daß die Aktivierung des Wasserstoffs auf zwei ganz verschiedenen Wegen und an ganz verschiedenen Stellen erreicht wird.

Während in der ersten Klasse, die die Alkali- und Erdalkalimetalle mit ihrer kleinen Austritts-Arbeit umfaßt, die Aktivierung des Wasserstoffs über das negative Wasserstoff-Ion an der Oberfläche verläuft, vollzieht sie sich bei der zweiten Klasse, den Lücken-Elementen mit großer Austritts-Arbeit, über das positive Wasserstoff-Ion im Innern des Metalls, in der metallischen Lösung als ein typisch elektrolytischer Prozeß, für den man mit Hilfe eines Kreisprozesses die Solvatations-Wärme von H^+ bestimmen kann.

Die Vorgänge in dieser metallischen Lösung sind durch die Größe der Solvatations-Wärme von H^+ , der Austritts-Arbeit ϕ und der Leichtigkeit des Übergangs $Me^{++} \rightleftharpoons Me^+$ bedingt. Mit Oberflächen-Gestaltung im Sinne von Taylor, mit der Anwesenheit von Ecken, Spitzen, Kanten im Sinne von Schwab hat der im Innern des Metalls sich abspielende elektrolytische Dissoziations-Vorgang nichts zu tun. Die Übertragung der Vorstellungen der „äußeren“ auf die „innere“ Oberfläche ist hier mit Rücksicht auf die Größe der Differenz der außen und innen herrschenden Kräfte nicht zulässig. Der Ammoniak-Kontakt mit seiner glatten Oberfläche und den Mikro-poren, die für den Eintritt der Gase in das Innere nötig sind, ist mit dem gleichen Recht oder Unrecht als Kontinuum aufzufassen wie eine Flüssigkeit, denn auch in dieser letzteren befinden sich „Mikro-poren“, wenn auch ihre Lage nicht in gleichem Maße festliegt, wie im stückigen, porösen Metall³⁴⁾.

Sowohl das H^- -Ion als das H^+ -Ion können in atomaren Wasserstoff übergehen, für den die Solvatations-Wärmen, und insbesondere die Differenzen der Solvatations-Wärmen an der äußeren Oberfläche und im Innern, wesentlich kleiner sind. Es wird von den Verhältnissen des Einzelfalles abhängen, ob die eigentliche Hydrierung sich an der Stelle vollzieht, wo die Wasserstoff-Ionen gebildet werden, oder auch an anderen, wie der äußeren Oberfläche bei den Katalysatoren der ersten und zweiten Klasse, wo Wasserstoffatome auftreten können.

Ludwigshafen a/Rhein, Hauptlaborat. der I.-G. Farbenindustrie A.-G.

³⁴⁾ Aus den Versuchen von Debye (Struktur d. Materie, III. Vortrag) geht hervor, daß die Atome des Hg auch in der Flüssigkeit besondere Lagen und Abstände zueinander bevorzugen. Die Analogie zwischen flüssigem und festem Zustand geht also hier recht weit.