

wir noch darauf hinweisen, daß z. B. auch A. Gutmann in mehreren Arbeiten⁶⁾ Oxydationsleistungen von Sulfensäuren beschreibt⁷⁾; ihm schien dies ein so kennzeichnendes Merkmal dieser Verbindungen zu sein, daß er der Äthylsulfensäure die Bezeichnung „Thio-äthylhydroperoxyd“ gab. Im übrigen halten wir im Gegensatz zu Böhme und Schneider die Organo-sulfensäuren keineswegs für Derivate der Sulfoxylsäure⁸⁾, sondern für Abkömmlinge des hypothetischen H.S.OH.

200. Georg-Maria Schwab und Elly Schwab-Agallidis: Über Legierungen als Katalysatoren.

[Aus d. Abteil. für anorgan., physikal. u. katalyt. Chemie d. Instituts für Chemie u. Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus (Griechenland).]

(Eingegangen am 6. September 1943.)

Wir befassen uns seit nunmehr 4 Jahren mit den katalytischen Eigenschaften von Legierungssystemen, ausgehend zunächst von einer ganz speziellen Fragestellung. Die dabei gemachten Beobachtungen veranlaßten uns, allmählich den Kreis der Untersuchungen auszudehnen, wobei wir in steigendem Gegensatz zu aus der Literatur bekannten Ergebnissen gerieten. Unsere jetzige Veröffentlichung sollte zunächst hauptsächlich der Klärung dieser Gegensätze vorarbeiten, und in der Tat ist in einer Frage (s. S. 1239) bereits eine gewisse Klärung herbeigeführt worden.

I) Katalyse und Ausscheidungshärtung.

Unsere erwähnte ursprüngliche Fragestellung war die folgende: Während die meisten, wenn nicht alle technischen Mischkatalysatoren wegen der energetischen Bevorzugung und der topochemischen Reaktionsgelegenheiten der Phasengrenzlinien heterogene Gemenge sind, wurden in letzter Zeit auch von Mischkrystallen interessante katalytische Fähigkeiten berichtet, so von J. Eckell¹⁾, besonders von G. Rienäcker²⁾ und neuerdings auch von A. Schneider³⁾. Es schien uns nun wichtig, zu untersuchen, was katalytisch geschieht, wenn ein und dasselbe Stoffsystem zwischen heterogenem und homogenem Zustand wechselt. Das ist z. B. der Fall, wenn ein Mischkrystall beim Abkühlen die Grenze seines Homogenitätsbereiches überschreitet, ein Vorgang, der in der Metallkunde wegen der begleitenden mechanischen Veränderungen als „Ausscheidungshärtung“ bekannt ist.

Wir wählten als Beispiel das System Silber-Aluminium, bei dem die Löslichkeit des Silbers im Aluminium von 48% bei der Temperatur des Eutektikums aus gesättigtem Mischkrystall und hexagonaler γ -Phase (558°)

⁶⁾ B. **40**, 2821 [1907]; **41**, 1651 [1908]; **48**, 1162 [1915].

⁷⁾ Vergl. a. P. Baumgarten, B. **63**, 1330 [1930].

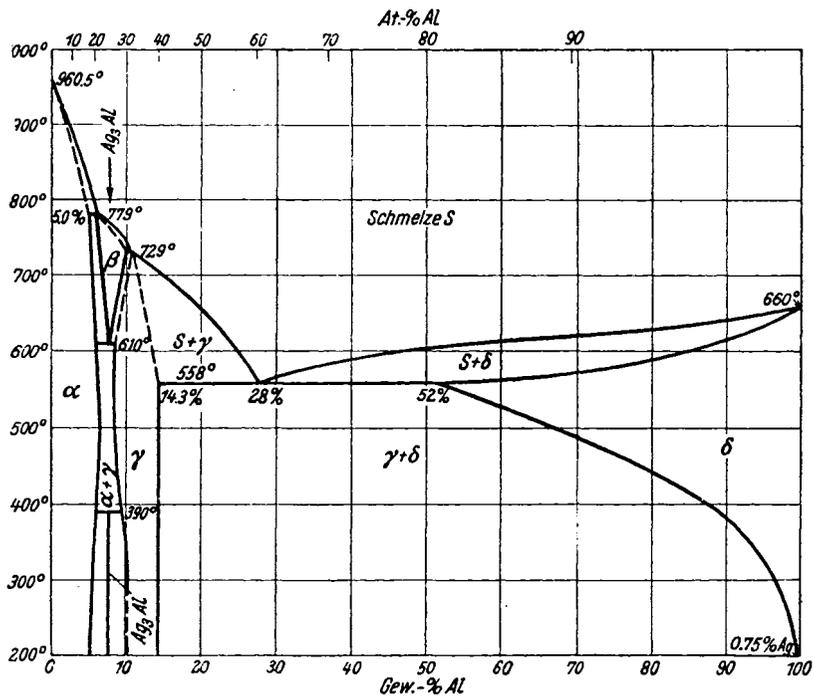
⁸⁾ Zu dem scheinbaren Gegensatz zwischen der Auffassung von H. Stamm u. H. Wintzer, B. **71**, 2212 [1938], und der von H. Stamm u. M. Goehring, B. **76**, 737 [1943], über die Natur der Sulfoxylsäure verweisen wir einstweilen auf Fußnote 16, S. 739, der letztgenannten Arbeit.

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **39**, 807 [1933].

²⁾ G. Rienäcker u. Mitarb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **227**, 353 [1936]; **228**, 65 [1936]; **236**, 263 [1938]; **248**, 45 [1941]; Ztschr. Elektrochem. **40**, 487 [1934]; **47**, 805 [1941].

³⁾ Ztschr. Elektrochem. **45**, 727 [1939]; **46**, 321 [1940].

auf 1.75% bei 275° und auf verschwindende Beträge bei Zimmertemperatur abnimmt⁴⁾. Abbild. 1 gibt das Zustandsdiagramm nach Gmelins Handbuch⁴⁾ wieder.



Abbild. 1. Zustandsdiagramm des Systems Silber-Aluminium (nach Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 35. Aluminium, Tl. A, S. 1028).

Wir stellten eine solche vergütbare Legierung durch Einschmelzen von 7 g reinsten Aluminiums unter KCl im unglasierten Porzellantiegel, Eintragen von 3 g Feinsilber und Umrühren mit einem Glasstab her. Ein Abbrand trat nicht ein⁵⁾. Nach dem Zustandsdiagramm, Abbild. 1, muß diese Legierung bei 490° anfangen, sich zu entmischen, d. h. γ -Phase auszuschleiden, und umgekehrt beim Erwärmen bei dieser Temperatur wieder homogen werden. Da unser Plan war, nach Diskontinuitäten im katalytischen Verhalten beim Durchschreiten dieser Temperatur zu fahnden, mußten wir uns zunächst überzeugen, ob der Phasenübergang an unserer Probe tatsächlich rasch genug eintritt. Da eine differentialthermometrische Prüfung wegen der geringen Ausscheidungswärme versagte (was wir auch in der Literatur an abhanden gekommener Stelle bestätigt fanden), führten wir die Prüfung röntgenographisch durch⁶⁾. Wir fanden in der bei 530° getemperten und dann in Wasser abgeschreckten Legierung das reine Diagramm der δ -Phase,

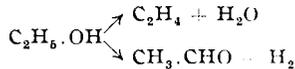
⁴⁾ G. J. Petrenko, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 49 [1905]; M. Hansen, Ztschr. Metallkunde **20**, 217 [1928]; Naturwiss. **16**, 417 [1928] Landolt-Börnstein, Tabellen, I 527; E 2, 305; Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, Syst. Nr. 35 (Al). A 1028 usw.

⁵⁾ S. Gmelins Handb., Fußn. 4, S. 1038.

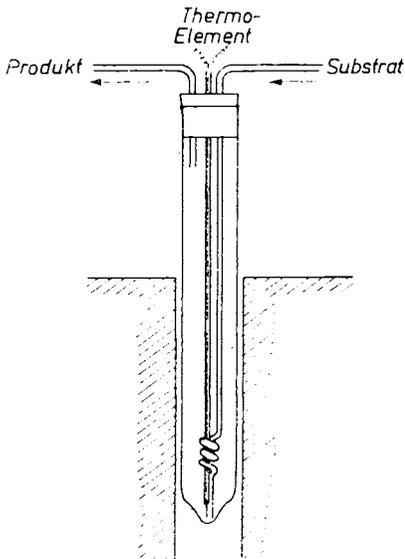
⁶⁾ Hrn. Prof. P. Kokoros (Univ. Thessaloniki), haben wir für die Herstellung dieser Aufnahmen herzlich zu danken.

das mit dem des Aluminiums identisch ist, nach Abkühlung einer getemperten Probe bis 420° in der Geschwindigkeit der späteren Katalyseversuche und anschließendem Abschrecken aber daneben Interferenzen der hexagonalen γ -Phase, ebenso auch nach nur wenigen Minuten Temprens um 400° einer abgeschreckten Probe.

Nachdem Vorversuche über die Oxydation von Methanol, Äthanol, Formaldehyd, Ameisensäure und Schwefeldioxyd keine deutliche Reaktionsbeschleunigung ergeben hatten, erwies sich die thermische Zersetzung von Äthanol als geeignete Testreaktion. Da die experimentelle Problemlage ähnlich der bei der Untersuchung der Katalyse an Umwandlungspunkten ist, wurde eine der dort (G.-M. Schwab und H. H. Martin⁷⁾) erprobten ähnliche Versuchsanordnung gewählt. Kohlendioxyd aus einem luftfreien Kippschen Apparat ging durch einen Strömungsmesser, sättigte sich in einer Waschflasche mit Alkoholdampf, strömte durch den in einem elektrischen Ofen befindlichen Katalysator und wurde dann in einem mit konz. Kalilauge gefüllten Azotometer absorbiert. Da beim Zerfall des Äthanol



entweder ein Mol. Äthylen oder ein Mol. Wasserstoff entsteht, bildet das in der Zeiteinheit angesammelte Gasvolumen im Azotometer ein Maß der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit. Die Temperatur im Ofen wurde dabei kontinuierlich gesteigert oder gesenkt; die Zeitverzögerung zwischen der Änderung der Ofentemperatur und der Gasansammlung wegen der endlichen Strömungsgeschwindigkeit wurde in besonderen Versuchen ermittelt und berücksichtigt.



Abbild. 2. Reaktionsgefäß für aufgewirbelte Katalysatorwolke.

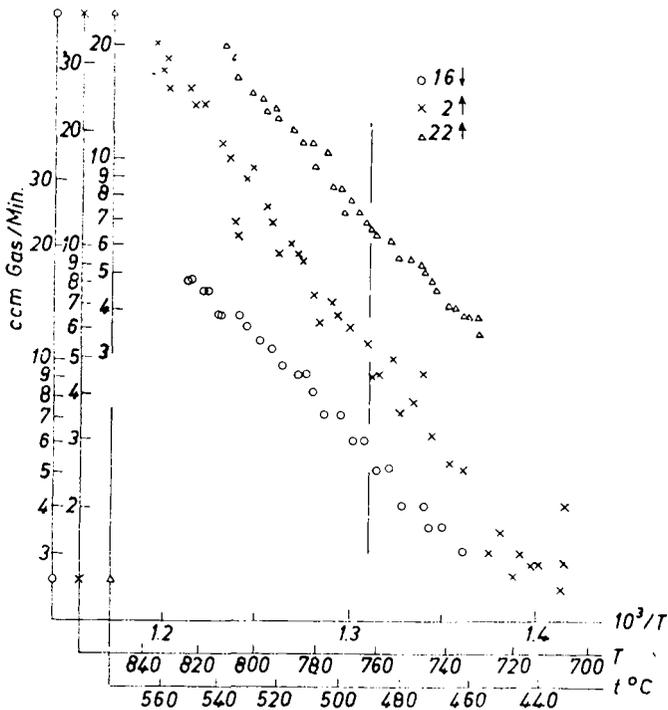
Neu an der Apparatur war nur die Anordnung des Katalysators (Abbild. 2). Er befand sich in Form von Feilspänen am Boden eines unten kegelförmig ausgeblasenen schwer schmelzbaren Rohrs. Der substratbeladene, in einer Spirale vorgewärmte Gasstrom trat aus einem engen Rohr in das Pulver ein und wirbelte es in die Höhe, wobei er in gute und reproduzierbare Berührung mit dem Katalysator kam. Das Thermolement befand sich inmitten der Katalysatorwolke. Natürlich wurde die Strömungsgeschwindigkeit immer konstant gehalten.

Mit dieser Anordnung wurden 63 Messungen gemacht, wobei der Katalysator teils bei Temperaturen unterhalb der Entmischungstempe-

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 610 [1937]; **44**, 724 [1938].

ratur getempert und dann das zweiphasige System bis über die Homogenisierungstemperatur hinauf verfolgt wurde oder umgekehrt oberhalb dieser getempert und die Katalyse bis in das zweiphasige Gebiet hinunter verfolgt wurde. Dabei wurden die einzelnen Katalysator-Beschickungen mehrmals hin- und hergemessen, um die Entmischung und Homogenisierung zu erleichtern.

Das ganze Versuchsmaterial ist in Tafel 1 zusammengefaßt. Insgesamt wurden sechs verschiedene Proben der vergütbaren Legierung mit Äthylalkohol als Substrat, fünf Proben mit Methylalkohol als Substrat untersucht. Das Hauptergebnis ist bei allen diesen Versuchen übereinstimmend und ist in drei Beispielen in Abbild. 3 veranschaulicht. Ordinate ist hier die



Abbild. 3. Alkoholzerfall an einer vergütbaren Silber-Aluminium-Legierung.

Reaktionsgeschwindigkeit (Gasvolumen/Min.) in logarithmischem Maßstab, Abscisse der reziproke Wert der absoluten Temperatur. In dieser Darstellung ergeben Reaktionen, die der Arrheniusschen Gleichung

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{q}{RT}}$$

gehörchen (k , die Geschwindigkeitskonstante, ist im Strömungsversuch bei geringem relativen Umsatz proportional der Geschwindigkeit selbst, s. S. 1236), gerade Linien. Die unterbrochene senkrechte Linie bei 490° bezeichnet die Entmischungstemperatur. Wir sehen, daß sowohl bei aufsteigender als auch bei absteigender Durchmessung der Temperaturskala die Gerade ohne

Nr.	Katalysator Atom.-%	Vorbehandlung	Tempern °C	Substrat	Meßbereich °C	Aktiv- Wärme kcal	Geschw. f. $1/T = 1.3 \times 10^{-3}$	Aktiv- Wärme, Mittelwert	Bemerkungen		
1	9.7% Ag	frisch	547	C ₂ H ₅ OH	545—450 abw.	29	5.4	} 29 ± 2			
2	90.3% Al I		400	C ₂ H ₅ OH	430—553 aufw.	31	6.0				
3			390	C ₂ H ₅ OH	410—555 aufw.	26	5.8				
4			577 (!)	C ₂ H ₅ OH	575—450 abw.	28	3.0 (!)				
5	9.7% Ag	frisch	460	C ₂ H ₅ OH	482—510 aufw.	} 27	} 7.6	} 26 ± 2			
6	90.3% Al II		510	C ₂ H ₅ OH	510—516 aufw.					27	6
7			530	C ₂ H ₅ OH	530—550 aufw.					25	7.2
8		460	C ₂ H ₅ OH	460—544 aufw.	28	4.6	} 23 ± 1				
9		560 (!)	C ₂ H ₅ OH	560—520 abw.	24	5					
10		487	C ₂ H ₅ OH	475—541 aufw.	24	} 4	} 23 ± 1				
11		541	C ₂ H ₅ OH	550—531 abw.	25				4		
12		anschließd. frisch	—	C ₂ H ₅ OH	510—552 aufw.	23	7.2				
13	9.7% Ag		460	C ₂ H ₅ OH	468—547 aufw.	23	5.8				
14	90.3% Al III	oxyd. 30 Min. 550° oxyd. 1 Stde. 555°	550	C ₂ H ₅ OH	547—464 abw.	23	6.0	} 23 ± 1			
15			450	C ₂ H ₅ OH	440—547 aufw.	24	6.2				
16			548	C ₂ H ₅ OH	550—460 abw.	22.5	10.0				
17			—	C ₂ H ₅ OH	460—550 aufw.	18	7.3				
18		oxyd. 1 Stde. 555°	460	C ₂ H ₅ OH	460—554 aufw.	19	10.5	} 24 ± 4	q zu klein, da Akt. fällt		
19			—	C ₂ H ₅ OH	460—545 aufw.	21	7.5				
20		gewaschen CO ₂ 607° (!)	—	C ₂ H ₅ OH	457—547 aufw.	23	20	} 29 ± 1			
21	9.7% Ag		485	C ₂ H ₅ OH	485—565 aufw.	16	8 (!)				
22	90.3% Al IV		472	C ₂ H ₅ OH	460—538 aufw.	24.5	5.6				
23		gewaschen	550	C ₂ H ₅ OH	543—463 abw.	30.5	14	} 25 ± 2			
24	9.7% Ag		560—600	C ₂ H ₅ OH	560—490 abw.	30	15				
25	90.3% Al V	oxyd. 45 Min. > 550°	460	C ₂ H ₅ OH	460—510 aufw.	28	11				
26			550	C ₂ H ₅ OH	538—460 abw.	29	9.5				
27			470	C ₂ H ₅ OH	465—552 aufw.	29	6 (!)				
28			617 (!)	C ₂ H ₅ OH	563—468 abw.	29	6.6				
29		gewaschen	470	C ₂ H ₅ OH	469—550 aufw.	30	14				
30	desgl. VI		565	C ₂ H ₅ OH	565—468 abw.	21	14				

31	Ag	frisch	438	C ₂ H ₅ OH	452—560 aufw.	21	4.5	} 20 ± 1	schlecht
32	gefellt	580(1)	C ₂ H ₅ OH	573—461 abw.	17	2.2(1)			
33		462	C ₂ H ₅ OH	461—530 aufw.	20	4.6	} 28 ± 2	schlecht kurz	
34		550	C ₂ H ₅ OH	576—467 abw.	21	6.5			
35	10.7% Al	441	C ₂ H ₅ OH	461—551 aufw.	28	8.5	} 2.5(1)	schlecht	
36	89.3% Ag	456	C ₂ H ₅ OH	467—555 aufw.	24	6.5			
37	γ-Phase	547(1)	C ₂ H ₅ OH	573—477 abw.	32	2.5(1)	} 3.7	schlecht	
38	I	451	C ₂ H ₅ OH	460—560 aufw.	31	3.7			
39	Al-Späne	560	C ₂ H ₅ OH	530—497 abw.	27	3	} 25	schlecht	
40	Al ₂ O ₃	—	C ₂ H ₅ OH	528—458 abw.	25	22			
41	Aktivkohle	400	C ₂ H ₅ OH	393—312 abw.	27	—	} 27	Die (Geschw.) bei Ni gilt für d. Curie-Pkt. (360°)	
42		410	C ₂ H ₅ OH	494—378 abw.	27	38			
43	Ni I	—	C ₂ H ₅ OH	442—317 abw.	23	(4)	} 22	unten zu steil oben zu steil linear linear	
44	Ni II	400	C ₂ H ₅ OH	400—302 abw.	22	(7)			
45	Ni III	400	CH ₃ OH	400—323 abw.	(39)	(5)	} 28	unten steiler	
46		—	CH ₃ OH	318—405 aufw.	(28)	(2.3)			
47	Ni IV	330	CH ₃ OH	378—331 abw.	25	(25)	} 22	unten steiler	
48		—	CH ₃ OH	313—383 aufw.	20	(21)			
49	9.7% Ag	536	CH ₃ OH	536—472 abw.	20	35	} 20	viel Wachsäure; mit Methanol entwässert	
50	90.3% Al VI	532	CH ₃ OH	532—458 abw.	20	22			
51	desgl. VII	—	CH ₃ OH	463—526 aufw.	13	40	} 15 ± 1	mit Methanol entwässert	
52		—	CH ₃ OH	458—535 aufw.	17	35			
53	desgl. VIII	—	CH ₃ OH	471—539 aufw.	19	16	} 18 ± 1	mit Methanol entwässert	
54		540	CH ₃ OH	545—457 abw.	17	15			
55	desgl. IX	520	CH ₃ OH	525—469 abw.	23	12.5	} 24 ± 1	mit Methanol entwässert	
56		462	CH ₃ OH	462—521 aufw.	26	12			
57	desgl. X	570—470	CH ₃ OH	538—475 abw.	18	6.4	} 22 ± 3	mit Methanol entwässert	
58		—	CH ₃ OH	468—531 aufw.	24	7.3			
59		—	CH ₃ OH	536—469 abw.	17	6	} 26 ± 3	mit Methanol entwässert	
60		—	CH ₃ OH	474—538 aufw.	27	6			
61	10.7% Al	560	CH ₃ OH	453—524 aufw.	32	27	} 26 ± 3	mit Methanol entwässert	
62	89.3% Ag	530	CH ₃ OH	520—474 abw.	18	29			
63	γ-Phase II	460—530	CH ₃ OH	453—507 aufw. u. abw.	28	22			

Diskontinuität, vor allem ohne erkennbare Neigungsänderung, durch diesen Punkt hindurchläuft, eine „katalytische Aushärtung“ oder ein „katalytisches Anlassen“ also nicht stattfindet. Dasselbe Ergebnis hatten auch die übrigen 38 nicht gezeichneten Versuche mit dieser Legierung.

Tafel 1 gibt für jeden Versuch die Neigung der Graden als Aktivierungswärme und zur Charakterisierung der Höhenlage die Geschwindigkeit bei einer Vergleichstemperatur an ($1/T = 1.3 \times 10^{-3}$; wegen der Unsicherheit der q -Werte ist dies zweckmäßiger, als etwa k_0 angeben zu wollen, das nur durch weite Extrapolation zu erhalten ist). Zu den Werten ist einiges zu bemerken:

Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit ist bei einer Katalysator-Beschickung stets gut reproduzierbar; nur wenn die Temperatur vor dem Versuch höher als die eutektische Temperatur von 558° war (Versuche 4, 9, 22, 28, 32, 37), ist eine Herabsetzung der absoluten Kurvenhöhe durch Hitzeschädigung zu bemerken. Dagegen geben die Wiederholungen der Messung an derselben Katalysatorprobe nach Zwischentemperatur gewisse Schwankungen der Aktivierungswärme, deren Ursache nicht klar ist und die bei den Mittelwerten der einzelnen Proben als wahrscheinliche Fehler angedeutet sind. Etwas größer als diese Schwankungen sind noch die zwischen den einzelnen Beschickungen beobachteten, so daß sich individuelle Unterschiede der Beschickungen feststellen lassen. Immerhin ist es unter diesen Umständen gerechtfertigt, einen gemeinsamen Mittelwert vieler Messungen an vielen Beschickungen aufzustellen und als charakteristisch für die Legierung anzusehen. Er liegt für Äthylalkohol zwischen 25 und 26 kcal (Versuche 1—30).

Dieser Mittelwert fällt nun zusammen mit dem für Aluminium (Vers. 40) gemessenen von 25 kcal. Das entspricht der Tatsache, daß Silber ohne Änderung von Gitterabstand und Gittertyp in das Aluminiumgitter eingebaut wird. Die bei der Entmischung sich ausscheidende γ -Phase (Abbild. 1) wurde auch gesondert aus den Komponenten hergestellt und gemessen (Versuche 35—39). Sie zeigt die etwas höhere Aktivierungswärme von 28 kcal, die jedoch von den an der 30-proz. Legierung gemessenen Extremwerten (Vers. 1—4) nicht verschieden ist und erst von dem Mittelwert über mehrere Versuchsreihen der Legierung deutlich unterschieden werden kann.

Eine etwaige Richtungsänderung der Kurven in Abbild. 3 könnte schon darum nur gering sein, besonders da ja im Anfang der Abkühlung nur wenig γ -Phase abgeschieden wird bzw. bei der Erwärmung dicht unter dem Homogenisierungspunkt nur noch wenig davon da ist.

Die katalytische Ähnlichkeit der beiden Phasen γ und δ geht mit einer Gitter-Ähnlichkeit parallel: Die a -Achse der hexagonalen dichtesten Kugelpackung der γ -Phase von 2.86 \AA ist genau gleich der halben Flächendiagonale ($4.04 \times \frac{1}{2} \sqrt{2} \text{ \AA}$) des kubisch-flächenzentrierten Gitters der δ -Phase, d. h. des Aluminiums mit oder ohne Silber-Zuschlag. Bei hexagonaler Indizierung auch dieser Phase werden also die Basisebenen identisch. Da auch in beiden Phasen die Atomverteilung statistisch ist, versteht man das Ausbleiben eines größeren katalytischen Effekts. Auch Synergien an der Phasengrenze sind bei der Ähnlichkeit beider Gitter und ihrer Fähigkeit, orientiert aufeinander aufzuwachsen (4), nicht zu erwarten.

Silber selbst (Vers. 31—34) zeigt die deutlich geringere Aktivierungswärme von 20 kcal, wird also durch Aluminium schon von der γ -Zusammensetzung ab deutlich verschlechtert.

Obgleich also das Ausbleiben der katalytischen Härtung aus der Uniformität der Aktivierungswärme und diese wieder aus dem Gitteraufbau verständlich sind, haben wir doch sorgfältig geprüft, ob nicht diese Uniformität nur eine durch Verunreinigungen, Oberflächenüberzüge und dergl. vergetäuschte ist. So könnte es sein, daß die Katalysatoren immer mit einer Schicht von Aluminiumoxyd bedeckt sind; in der Tat zeigt Aluminiumoxyd (Vers. 41) dieselbe Aktivierungswärme wie die Legierungen, nämlich 27 kcal. (Den Wert von 13 kcal, den E. Cremer⁸⁾ anführt, können wir nicht bestätigen.) In Übereinstimmung damit hat auch eine absichtliche Oxydation des Katalysators mit Luft bei 550° (Verss. 17, 19, 26) keinerlei erkennbaren Einfluß auf die für die betreffenden Beschickungen charakteristische Aktivierungswärme.

Wir haben dann eine Einrichtung geschaffen, in der der Katalysator vor der Messung in situ in einer CO₂-Atmosphäre mit Salzsäure abgeätzt, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol entwässert und im Vak. getrocknet werden konnte, um dann in oxydfreierem Zustand zur Untersuchung zu kommen. Diese Katalysatoren („gewaschen“, Nr. IV, V, VI, Verss. 21—30) ergaben aber keineswegs andere Aktivierungswärmen. (Nur bei den später zu besprechenden Versuchen mit Methanol als Substrat bemerkten wir jeweils nach dem Waschen einige Zeit sehr instabile Aktivitätswerte, nach Erreichen eines stationären Zustandes aber jeweils wieder normale Aktivierungswärmen).

Es ist natürlich nicht von der Hand zu weisen, daß auch die auf diese Weise „freigelegten“ Metallphasen immer noch unimolekulare Oxydüberzüge von der Art der von I. N. Stranski und H. Mahl⁹⁾ angenommenen aufwiesen. Eine Einflußlosigkeit der Ausscheidung im Grundmaterial auf diese Schichten bedarf aber derselben Erklärung wie diejenige auf den adsorbierten Alkohol selbst.

Da wir bei den Versuchen mit Aluminiumoxyd eine Braunfärbung des Katalysators bemerkt hatten und eine solche auch von andern Autoren berichtet wird¹⁰⁾, lag es nahe, als wahren Katalysator und Träger der invarianten Aktivierungswärme vielleicht auch eine Kohleschicht zu vermuten. In der Tat zeigt auch Kohle (Vers. 42) dieselbe Aktivierungswärme von 27 kcal!

Wir wechselten deshalb das Substrat und wählten die Zersetzung des Methylalkohols, bei der eine Kohleabscheidung unwahrscheinlicher und auch tatsächlich selbst am weißen Aluminiumoxyd kaum bemerkbar ist. Diese insofern zuverlässigeren Messungen bestätigen nun völlig die mit Äthanol erhaltenen Ergebnisse, nur daß die Aktivierungswärmen fast durchweg niedriger sind: Für die vergütbare Legierung finden wir (Verss. 49—60), wiederum mit und ohne Säurewaschung, 20 kcal und für die γ -Phase (Verss. 61 bis 63) wiederum etwas mehr, nämlich 26 ± 4 kcal (allerdings wegen der geringen Zahl der Messungen mit hoher Fehlergrenze). Wiederum reicht der Unterschied der Neigungen für die vergütbare Legierung und die γ -Phase nicht aus, um bei der ersteren einen Knick in der Arrhenius-Kurve beim Entmischungspunkt zu erzeugen. Wichtig ist aber, daß die kleine Abstufung der Aktivierungswärme nach der Legierungszusammensetzung bei beiden Substraten identisch herauskommt, ein Beweis, daß tatsächlich die Katalyse

⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **144**, 231 [1929].

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **52**, 257 [1942].

¹⁰⁾ G. Broughton, Journ. phys. Chem. **44**, 180, bes. 184 [1940].

durch Eigenschaften der Metallgitter selbst beeinflußt wird und unsere obigen Bedenken nicht zutreffen.

Im ganzen sehen wir aus dieser Untersuchung, daß die individuellen Unterschiede unserer Katalysatoren für die beiden untersuchten Reaktionen nicht sehr bedeutend und nur in zahlreichen sorgfältigen Meßreihen überhaupt erfaßbar sind. Und zwar gilt dies nicht nur für die untereinander kristallographisch sehr ähnlichen Legierungen, sondern allgemein auch für so andersartige Katalysatoren, wie Aluminiumoxyd oder Kohle.

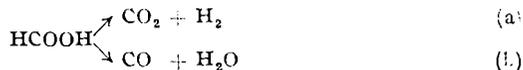
Im Rahmen dieser Frage haben wir auch Nickel in einigen Versuchen (Vers. 43 bis 48) mit beiden Substraten geprüft. Es handelte sich um ein aus Ni_2O_3 prss. Kahlbaum durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnenes Pulver, dessen Curie-Temperatur von G. Drikos in unserem Laboratorium zu 360° bestimmt worden war. Wir finden hier nicht nur, daß wiederum die Aktivierungswärmen für die beiden Reaktionen in derselben Höhe liegen wie bei den andern Kontakten, sondern darüber hinaus, daß die Arrhenius-Kurven glatt und ohne Unstetigkeit oder Neigungsänderung den Curie-Punkt hindurchlaufen. Von dem von Hedvall¹¹⁾ entdeckten magnetokatalytischen Effekt ist daher bei unseren Dehydrierungsreaktionen nichts vorhanden.

Diese Uniformität der Aktivierungswärmen steht für die beiden Alkoholspaltungen nicht allein da. Es sei an die Zersetzung von Ammoniak erinnert¹²⁾, wo ähnliches gilt. Für uns ergaben sich nun zwei Fragestellungen: Einmal die, ob es andere Reaktionen gibt, die sich spezifischer verhalten und daher als Testreaktionen geeigneter wären; dies war nach den eingangs erwähnten Untersuchungen von Rienäcker u. a. zu erwarten. Zweitens legte der Gang der Aktivierungswärme von der δ -Phase über das Maximum bei der γ -Phase zum reinen Silber hin die allgemeinere Frage nahe, wie sich überhaupt das Zustandsdiagramm von Legierungen in der Katalyse auswirkt.

II) Katalyse und Zustandsdiagramm.

1) Dynamische Messungen.

a) Methode: Als Testreaktion wählten wir nunmehr aus den eben angedeuteten Gründen die Spaltung der Ameisensäure, die an allen Metallen fast rein in Richtung der Dehydrierung (a) unter Zurücktreten der Dehydratisierung (b) verläuft:



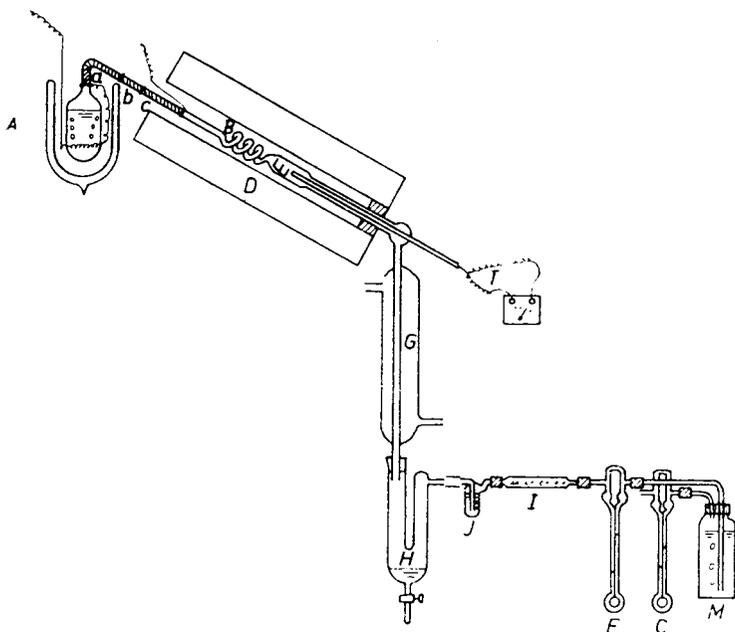
Was die Methode betrifft, so sollte sie eine rasche und bequeme Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erlauben, was deshalb wichtig ist, weil nur durch häufige Wiederholung ganzer Temperaturkurven die unvermeidlichen Aktivitätsschwankungen überblickt und ausgeschaltet werden können. Die oben beschriebene Einrichtung hat außer der Abhängigkeit von der peinlichen Reinheit des Trägergases den Nachteil, direkt nicht die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern ihr Zeitintegral, die entwickelte Gasmenge, zu messen. Überdies ist bei ihr die in der Zeiteinheit durchgesetzte Substratmenge gering; dies hat den Nachteil, daß leicht der

¹¹⁾ S. z. B. J. A. Hedvall, R. Hedin u. O. Persson, Ztschr. physik. Chem. [B] 27, 196 [1934].

¹²⁾ G.-M. Schwab, L. Rudolph u. H. Schneller in Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, Syst. Nr. 4 (N), S. 354—356.

relative Umsatz beträchtlich und so der partielle Substratdruck variabel wird. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit kein Maß der Geschwindigkeitskonstante k , ihr Temperaturkoeffizient keines der Aktivierungswärme q mehr (s. Schwab und Martin⁷⁾). Von diesen Gesichtspunkten aus wurde folgende Apparatur speziell für Messungen der Temperaturabhängigkeit ohne Berücksichtigung der Kinetik ausgearbeitet¹³⁾ (Abbild. 4):

In dem in einem mit Watte gefüllten Dewar-Gefäß untergebrachten adiabatischen Verdampfer A siedet Ameisensäure nach Maßgabe des durch die eingeschmolzene Platinspirale fließenden Stromes. Die Verdampfung ist. u. U. nach Zugabe einiger Siedesteinchen, hinreichend gleichmäßig (s. w. u.)



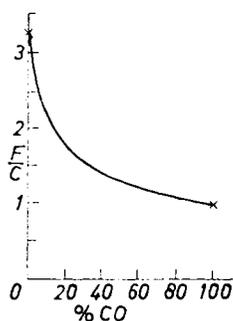
Abbild. 4. Dynamische Apparatur zur Messung von Aktivierungswärmen.

Der Dampf, durch die Heizwicklungen a, b, c an der Kondensation verhindert und durch die Vorwärmspirale B auf die Temperatur des elektrischen Ofens D gebracht, streicht in dem Reaktionsraum E, in den das Schutzrohr des mit Wasser, Zinn, Blei und Kaliumdichromat geeichten Thermoelements T ragt, über den als Band lose um dieses gewickelten Katalysator. Für einen Wechsel der Ameisensäurebeschickung wurde jeweils bei b, für einen solchen des Katalysators auch in E aufgeschnitten und wieder verblasen. Die unzersetzte Hauptmenge der Ameisensäure und die flüssigen Zersetzungsprodukte (etwaiges Wasser aus Reaktion b) werden in G kondensiert und in H gesammelt. Die „permanenten“ Reaktionsgase ($H_2 + CO_2$, evtl. CO aus Reaktion b) strömen durch den mit Wasser beschickten Blasenähler J, der den restlichen Dampfdruck der Ameisensäure durch Lösung beseitigt. Dies

¹³⁾ Bei der Aufstellung und Ausarbeitung dieser Apparatur erfreuten wir uns der Mitarbeit von Hrn. Dipl.-Chem. J. Assael. — Eine Apparatur zur Ermittlung gerade der Kinetik s. bei G.-M. Schwab u. H. Zorn, Ztschr. physik. Chem. [B] 32, 169 [1936].

ist nötig, da der Ameisensäuredampf sich sonst im Wasser der Strömungsmesser F und C lösen und dadurch dessen Dichte, Menge und Steighöhe ändern würde (Schwefelsäure als Meßflüssigkeit ist nicht verwendbar, da dann auch Wasserdampf denselben Fehler bewirken würde). In I durch Glaswolle von mitgerissenen Wassertröpfchen befreit, streichen die feuchten Gase dann durch das Meßsystem FMC.

Der Grundgedanke dieses Systems ist der, in Riesenfeldschen Strömungsmessern das je Sekunde durchtretende Gasvolumen abzulesen. So mißt man nämlich in direktem Ausschlag die Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig kann hierbei die Selektivität des Katalysators bestimmt werden. Die Reaktionsgase bestehen nach den Gleichungen a und b im allgemeinen Fall aus einem Gemisch von Wasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Der Strömungsmesser F mißt die Entstehungsgeschwindigkeit dieses Gemischs, wobei jedoch seine Empfindlichkeit der inneren Reibung des Gemischs proportional und daher von dem CO-Gehalt der Mischung oder dem Verhältnis der beiden Reaktionen a und b abhängig ist. In der Waschflasche M wird nun das Gemisch durch 50-proz. Kalilauge seines CO_2 -Gehaltes beraubt, und in C wird dann die verminderte Geschwindigkeit des restlichen CO-H_2 -Gemischs, wieder in Abhängigkeit von der inneren Reibung oder dem CO-Gehalt, gemessen. Es läßt sich nun leicht einsehen, daß das Verhältnis der beiden Ablesungen F und C eine eindeutige Funktion des CO-Gehalts ist und ihm anzeigt. Aus ihm kann dann die innere Reibung in F oder C und damit auch die absolute Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden.



Abbild. 5. Eichdiagramm zur Ermittlung des CO-Gehalts der Reaktionsgase aus dem Verhältnis der Strömungsmesser-Ausschläge.

Voraussetzung ist die Kenntnis der inneren Reibungen der ternären Gemische. Für die binären Systeme CO-H_2 und $\text{CO}_2\text{-H}_2$ und für Luft als Eichgas entnahmen wir die Werte den Landolt-Börnsteinschen Tabellen. Für das System CO-CO_2 überzeugten wir uns, daß die Trautzsche Formel¹⁴⁾ mit der linearen Interpolation übereinstimmt, worauf wir diese für diese Richtung des Konzentrationsdreiecks durchweg anwandten. Auf dieser Grundlage können die Eichdiagramme konstruiert werden. Wir geben in Abbild. 5 das Verhältnis der Ausschläge der Strömungsmesser F und C für verschiedene CO-Gehalte des Reaktionsgases unter der Voraussetzung gleicher Luftempfindlichkeit beider Messer an.

Die Empfindlichkeiten der Strömungsmesser lagen in der Größenordnung 5 ccm Luft/Min. cm Wasser; der Verdampfer lieferte bei 2.7 Ohm Drahtwiderstand, 1 Amp. durchschnittlicher Stromstärke und einem gemessenen Nutzeffekt von etwa 70% 100 ccm/Min. Ameisensäure NPT, also maximal das Doppelte an Zersetzungsprodukten. Bei Vollauschlag von 15 cm in F sind daher erst 40% Zersetzung erreicht, und bei kleineren Ausschlägen ist unsere Bedingung kleinen relativen Umsatzes hinreichend erfüllt, zumal die Reaktion bekanntlich tatsächlich (s. a.

¹⁴⁾ K. F. Herzfeld, Freie Weglänge und Transporterscheinungen in Gasen, in Eucken-Wolf, Hand- und Jahrb. d. chem. Physik **3**, 2, IV [1939], S. 197.

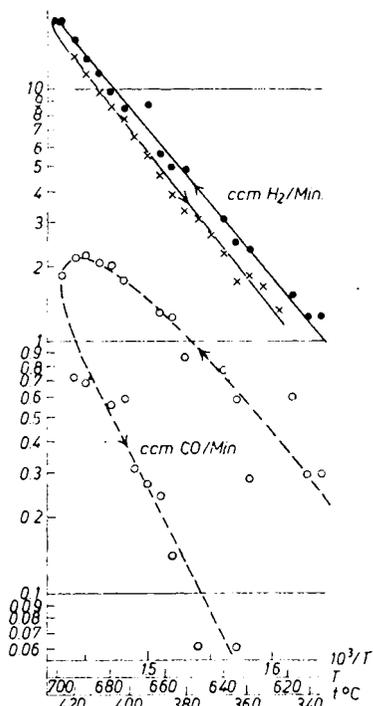
S. 1246) nach nullter Ordnung, also unabhängig vom Partialdruck, verläuft.

In dieser Apparatur wird also die Strömungsgeschwindigkeit durch das Sieden der flüssigen Ameisensäure bestimmt und ist daher nicht ganz gleichmäßig; der Partialdruck des Ameisensäuredampfes über dem Katalysator ist dagegen stets genau eine Atmosphäre, und er ist es, auf den die Reaktionsgeschwindigkeit allenfalls anspricht, nicht die Strömungsgeschwindigkeit. Wesentlich für die Meßgenauigkeit ist nur, daß die Schwankungen der Verdampfungsgeschwindigkeit nicht so groß werden, daß sich dadurch im Kühler G die Kondensationszone, in der Ameisensäuredampf an reine Zersetzungsgase angrenzt, merklich verschiebt, denn eine solche Verschiebung würde in F und C als Reaktion (positive oder negative) gemessen werden. Die beschriebene, aus vielen Vorversuchen hervorgegangene Anordnung gewährleistet diese Bedingung hinreichend.

Während nun die Temperatur des Ofens kontinuierlich fällt oder steigt, kann gleichzeitig die kontinuierliche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit an den Strömungsmessern abgelesen werden, und die erwähnten Siedeschwankungen sind die einzige Quelle zufälliger Schwankungen in den Kurven.

Als Beispiel für das Funktionieren der Methode sei in Abbild. 6 eine Messung mit Glaswolle als Katalysator wiedergegeben. Wir sehen an den oberen Kurven, wie die Geschwindigkeit der Dehydrierung beim aufsteigenden und absteigenden Durchlaufen der Temperaturskala fast unverändert bleibt und eine Aktivierungswärme von 27—29 kcal aufweist, während die gleichzeitige Dehydratisierung (untere Kurven), deren Geschwindigkeit anfänglich fast $\frac{1}{4}$ der Dehydrierungsgeschwindigkeit ist, bei den höchsten Temperaturen rasch abnimmt und bei der Rückkehr zu tieferen Temperaturen nur noch weniger als $\frac{1}{30}$ davon beträgt. Hier läßt sich also eine Veränderung der Selektivität im Gebrauch direkt verfolgen (s. a. Tafel 2, Vers. 121—122).

b) Das System Kupfer-Silber: An dem System Kupfer-Silber ist die Katalyse des Ameisensäure-Zerfalls von G. Rienäcker¹⁵⁾ statisch und von G. Rienäcker und W. Dietz¹⁶⁾ dynamisch untersucht worden. Während die Ergebnisse für Kupfer übereinstimmen (statisch 23.4 kcal, dynamisch 21.6 kcal), wurden für Silber Unterschiede gefunden (statisch 26.0 kcal,



Abbild. 6. Dehydrierung und Dehydratisierung der Ameisensäure an Glaswolle.

¹⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **227**, 353 [1936].

¹⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 65 [1936].

Tafel 2.

Nr.	Katalysator (Atom-%)	Vorbehandlung	Ober- fläche qcm	Rich- tung	Akt.- Wärme kcal	Akt.-Wärme Mittel	Geschw. f. $1/T = 1.6 \times 10^{-3}$ (cm H ₂ /Min.)	Bemerkungen
64	Cu I		15	abw.	24.8		17.6	Heizstrom max. Ums. %
65				abw.	24.8	} 24.4	17.6	1.0
66		Hitzeschädigung		abw.	24.4		7.2	
67				abw.	23.8	} 24.4	6.9	
68		3 x Redoxbehandlg.		abw.	(25)		(100)	
69				abw.	(22)		(64)	(bei hohen Temp. flach!)
70				abw.	(22)		(65)	0.87 46 (desgl.)
71	Cu-Gaze		?	abw.	24		17	1.13 35 (desgl.)
72	95% Cu	frisch	15.4	abw.	25		33	Abbieg. b. hoh. Temp.
73	5% Ag			aufw.	24		38	kaum Abbieg. b. hoh. Temp.
74				abw.	23	} 24.2/23.9	34	kaum Abbieg. b. hoh. Temp.
75				aufw.	25			47
76				abw.	?		>32	nur die Abbieg. gemessen
77		2 Tage HCOOH		abw.	23.5	} 23.5	100	
78				aufw.	24			100
79				abw.	23		77	
80			14.3	aufw.	22		18	etwas krumm
81	7.5% Cu	frisch		abw.	20	} 21.3	19	etwas krumm
82	92.5% Ag.I.			aufw.	22			18.5
83		1 Nacht HCOOH		abw.	(28)		135	
84				aufw.	23		115	
85				abw.	23.4		95	
86		5 Tage HCOOH		aufw.	(23)	} 23.7/23.7	92	
87		noch 1 Tag HCOOH		aufw.	25			95
88				abw.	22		84	
89				aufw.	25		95	
90	7.5% Cu,	frisch	15.8	aufw.	21		33	
91	92.5% Ag II			abw.	19	} 19.0	28	
92				aufw.	19			27
93				abw.	17		23	

94	Ag I	frisch	?	aufw.	18.7		2.7	
95				abw.	18.7		2.2	
96	Ag II	frisch	15.0	abw.	19	18.2	8	
97		5 Tage HCOOH		abw.	16.5		11.5	
98		noch 1 Tag HCOOH		abw.	18		13.5	
99		sofort danach		aufw.	18.5		16	
100	Ni I	gehämmert	25	abw.	27		34	bei hohen Temp., ganz kleine Abbiegg.
101				aufw.	25.5		36	bei hohen Temp., ganz kleine Abbiegg.
102				abw.	25		37	bei hohen Temp., ganz kleine Abbiegg.
103				aufw.	(25)		41	bei hohen Temp., ganz kleine Abbiegg.
104		1 Tag HCOOH		abw.	25		260	krumm
105				aufw.	(24)		290	ganz krumm
106				abw.	27		190	
107				aufw.	26	25.5	195	
108	Ni II	gehämmert	1.67	abw.	(30)		13	Menge stark verkleinert
109				aufw.	(30)		15.3	
110				abw.	(23)		11.5	
111				aufw.	27		15	
112				abw.	24		15	
113				aufw.	24		17.5	
114				abw.	25		14	
115	50% Cu	Reispäne	etwa 8	aufw.	(24)		27	Oberfl. geschätzt aus Gew. 0.24 g und Korrigr. 0.2 mm
115a	45% Ni			auf- u.abw.	22.9		26	Mittel aus 8 schlechten Verss.
116		HCOOH		abw.	23	22.9	63	
117				aufw.	23.5		54	
118				abw.	22.5		25	
119				aufw.	22.5		30	
120				abw.	23.2		21	
121	Glaswolle	—		aufw.	27		1.8	Dehydratierung
					(22)	28	0.4	(Dehydratisierung)
				abw.	29	(31)	1.25	Dehydratierung
122					(40)		0.03	(Dehydratisierung)

dynamisch 19.0 kcal), die nach unserer Erfahrung über die zufälligen Schwankungen kinetischer Zahlen hinausgehen. Es geht auch nicht an, diese Unterschiede auf eine allgemeine und grundsätzliche Verschiedenheit der beiden Meßverfahren zurückzuführen; gerade in der hierfür von Rienäcker zitierten Untersuchung von G.-M. Schwab und R. Staeger¹⁷⁾ wurde gezeigt, daß solche Unterschiede bei richtiger Berücksichtigung der Reaktionskinetik verschwinden. Bei einer Reaktion nullter Ordnung, wie der vorliegenden, dürften sie gar nicht erst auftreten.

Für die Legierungen, die nur nach der dynamischen Methode gemessen wurden, fanden Rienäcker und Dietz einen sehr überraschenden Verlauf der Aktivierungswärmen: die des Kupfers wird im Gebiet der Löslichkeit von Silber durch dessen Zusatz stark erniedrigt, die des Silbers durch gelöstes Kupfer stark erhöht. In der Mischungslücke soll sich diese Erhöhung fortsetzen und bis 27,7 kcal für das Eutektikum gehen. Sie erschien uns immer auffallend, da nicht leicht zu verstehen ist, wie durch das Nebeneinander zweier Phasen, auch wenn dabei neue und schlechtere Zentren entstehen, die Wirkung der doch immer noch vorhandenen besseren Zentren der Einzelphasen aufgehoben wird.

Wie uns Hr. Rienäcker auf Befragen jetzt freundlicherweise mitteilte, hat er 1939/40 gemeinsam mit Bade die Messungen nach der statischen Methode, teilweise mit neuen Präparaten nachgeprüft. Er hat uns dankenswerterweise ermächtigt, diese neuen unveröffentlichten Ergebnisse hier mitzuteilen und der Diskussion zugrunde zu legen. Rienäcker und Bade finden jetzt folgende Zahlen:

Katalysator Atom-%	Aktivierungswärme kcal	Bemerkungen
3% Ag	21.6	Teilweise entmischt
20% Ag	18.9	Neudarstellung
37% Ag	18.0	Altes Präparat
59% Ag 41% Cu	18.0	Altes Präparat, Eutektikum
16% Cu	19.1	Altes Präparat
8% Cu	20.0	
3% Cu	20.8	Teilweise entmischt

Das auffallende Maximum beim eutektischen Gemisch besteht also jetzt erwartungsgemäß nicht mehr, eher ist ein flaches Minimum vorhanden.

Wir selbst haben, von der Frage nach dem Verhalten der Mischkristalle herkommend, zunächst nur die freien Elemente und Legierungen der beiden Mischkristallgebiete untersucht. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Salz und Holzkohle hergestellt, zu Blechen von etwa 0.1 mm Stärke ausgewalzt, hieraus Streifen von 3—4 mm Breite geschnitten und in einer Gesamtoberfläche von etwa 15 qcm in die beschriebene Apparatur eingebracht. Es handelt sich um eine Legierung mit 7.5 Atom-% Kupfer und eine solche mit 5 Atom-% Silber. Röntgenographisch zeigte die erste nur Silber-, die zweite nur Kupfer-Interferenzen. Außerdem wurden die reinen Komponenten, ebenso vorbehandelt, untersucht. Alle diese und die anderen später erwähnten metallischen Katalysatoren beschleunigen

¹⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 25, 436 [1934].

nigten fast nur die Dehydrierung; der CO-Gehalt der Reaktionsgase betrug durchschnittlich 3—4%.

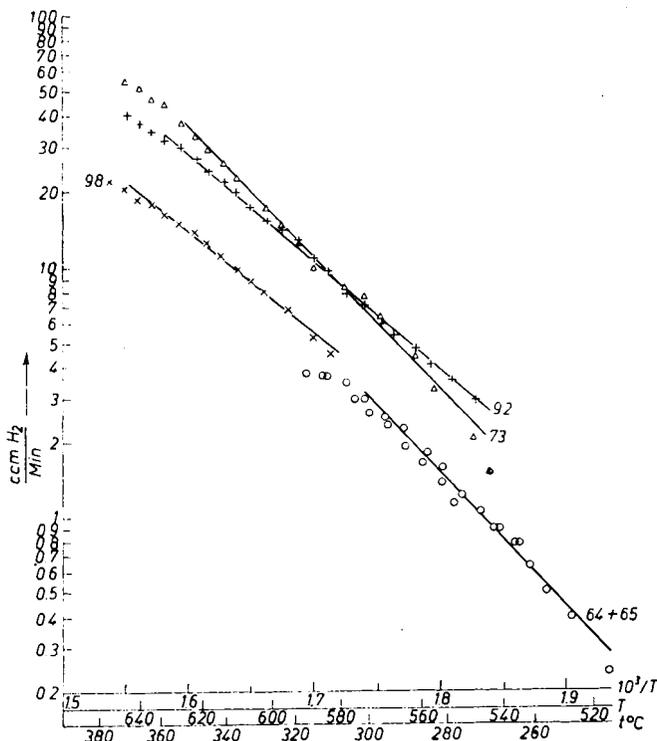
Das gesamte Versuchsmaterial ist in Tafel 2 (Vers. 64—99) zusammengestellt (über die andern Versuche der Tafel s. w. u.). Als Maß der Aktivität ist wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit in ccm H_2 /Min. bei einer bestimmten Temperatur ($1/T = 1.6 \times 10^{-3}$, d. i. 352°) angegeben. Diese Zahlen zeigen zunächst eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit: Wenn die Legierungen über Nacht in der Apparatur, d. h. in einem Gemisch von Luft und gesättigtem Ameisensäuredampf belassen wurden (vor den Vers. 77 und 83), steigt die Wirksamkeit auf den 3- bis 5-fachen Wert an. Der Augenschein lehrt, daß unter diesen Umständen aus beiden Legierungen blaues Kupferformiat ausblüht, das dann, bei Versuchstemperaturen durch Ameisensäure wieder zu Kupfer reduziert, die große Aktivität liefert. In der Tat zeigt das edle Silber beim Übernachten in der Apparatur keine solche Änderung der Aktivität (Vers. 97). Beim Kupfer wurde dies nicht untersucht. Hier zeigte sich nur die altbekannte Erscheinung, daß wiederholte Redoxbehandlung (Vers. 68) eine ähnliche Auflockerung hervorbringt.

Wir haben also für unsere Fragestellung die Temperaturkurven der frischen Präparate miteinander zu vergleichen. Dies kann an Hand der mittleren Aktivierungswärmen der Tafel 2 geschehen, bequemer an Hand der Abbild. 7, die für jeden der Katalysatoren eine solche Kurve wiedergibt (Versuchsnummer angeschrieben) und so zugleich ein Bild von der Streubreite der Methode vermittelt. Wir sehen, daß Kupfer und Silber etwa gleich gute Katalysatoren der Reaktion sind, wenigstens bei der Versuchstemperatur, wobei aber die Aktivierungswärme für Kupfer 24 kcal, für Silber 18 kcal beträgt. Die dynamischen Werte für die Komponenten von Rienäcker lassen sich also ziemlich bestätigen, obgleich wir bei 200° höheren Temperaturen und 30-mal größerem Partialdruck messen. Die beiden Legierungen sind etwas wirksamer als die Komponenten, und zwar hat dabei die kupferreiche Legierung fast die Aktivierungswärme des Kupfers, 23.9 kcal, die silberreiche fast die des Silbers, 20.2 kcal, wie anschaulich aus der Abbild. hervorgeht. Daß diese Ergebnisse ganz außerhalb der Fehlergrenze liegen, zeigen die folgenden Befunde (Tafel 2): Der Mittelwert der Aktivierungswärme des frischen, silberreichen Katalysators beträgt bei einer Beschickung (Vers. 80—82) 21.3 kcal, bei einer andern (Vers. 90—93) 19.0 kcal. Nach der oben beschriebenen Ausblüfung feinverteilten Kupfers aber (Vers. 83—89) ist sie im Mittel 23.7 kcal geworden, gleicht also bezeichnenderweise der des Kupfers. Die kupferreiche Legierung dagegen (Vers. 72—76) ändert bei der Ausblüfung (Vers. 77—79) trotz großer Aktivitätssteigerung ihre (ohne hin „kupferne“) Aktivierungswärme durch den Kupferbelag nicht.

Wir können unseren hierdurch erhärteten Befund am besten so ausdrücken, daß Silber durch kleine Zuschläge von Kupfer und Kupfer durch solche von Silber in ihren katalytischen Eigenschaften nicht erheblich verändert werden. Die starken Beeinflussungen der Aktivierungswärmen beider Metalle durch kleine Zusätze jeweils des anderen, die nach den alten Messungen von Rienäcker und Dietz bis 17.3 kcal auf der Kupferseite und bis 22 kcal auf der Silberseite führen sollten, sind also auch nach unseren Beobachtungen nicht vorhanden. Es besteht volle Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten unveröffentlichten neuen Messungen von Rienäcker und Bade, wenn man dort ergänzend für reines Kupfer den mit unserem übereinstim-

menden Wert 22.3 kcal von G. Rienäcker, G. Wessing und G. Trautmann¹⁸⁾ einsetzt, für reines Silber Rienäckers dynamischen Wert¹⁵⁾. Die Tatsache, daß die beiden endständigen Legierungen bei Rienäcker und Bade etwas entmischt, bei uns sicher noch homogen waren, scheint die Aktivierungswärme nicht merklich zu beeinflussen. Auf das Verhalten des Eutektikums kommen wir später (S. 1249) zu sprechen.

c) Das System Kupfer-Nickel: Während in dem eben beschriebenen System die Gebiete gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten recht eng



× 100% Ag, + 92.5% Ag, 7, % Cu, Δ 5% Ag, 95% Cu, ○ 100% Cu.

Abbild. 7. Dehydrirung der Ameisensäure an Kupfer, Silber und ihren beiden Mischkrystallen.

sind, bilden Kupfer und Nickel eine lückenlose Mischkrystallreihe. Von dieser untersuchten wir außer den Komponenten den Mischkrystall mit 55.2 Atom-% Kupfer. Das Nickel selbst („Reinnickel“) war vor der Messung durch Kaltbearbeitung (Aushämmern) gehärtet worden. Es zeigt (Vers. 104 bis 107 gegenüber 100—103) denselben Aktivierungseffekt durch die längere Einwirkung kalten Ameisensäuredampfes, wie die Kupfer-Silber-Legierung, im übrigen aber eine davon unabhängige (Vers. 100—107) Aktivierungswärme von rund 25.5 kcal. (Ein Vergleich der Versuche 104—107 mit 108 bis 114 zeigt auch, daß die Aktivität in vernünftiger Weise proportional der

¹⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **236**, 252 [1938].

Oberfläche ist.) Seine absolute Wirksamkeit bei Versuchstemperaturen ist, wenn man auf gleiche Oberflächen umrechnet, der von Kupfer oder Silber etwa gleich.

Die durch Zusammenschmelzen erhaltene Legierung lag aus äußeren Gründen nur in Form von Feilspänen vor. Sie wurde in der angegebenen Menge auf die Glaswolle der Versuche 121 und 122 der Abbild. 6 und Tafel 2 aufgebracht. Die Katalyse der Glaswolle selbst stört dabei nicht, da sie etwa 20-mal geringer ist als die der Legierung. Wenn wir die Aktivität der Legierung (Vers. 115 u. 115a) auf die in der Tafel geschätzte Oberfläche beziehen, ist sie in der Größenordnung derer der Komponenten, eher wieder etwas größer. Wir finden wieder den Ausblüheffekt in der Wirksamkeit (Vers. 116 bis 120), aber eine davon unabhängige Aktivierungswärme (Vers. 115—120) von 23 kcal. Da Kupfer 24, Nickel 25 kcal zeigte, hat es den Anschein, als ob im Mischkristall eine geringe synergetische Verstärkung vorläge, doch ist es keineswegs sicher, daß der Unterschied zwischen Kupfer und der Legierung reell ist.

Kürzlich veröffentlichte nun G. Rienäcker¹⁹⁾ Messungen, in denen für die Ameisensäurespaltung an diesem System sehr auffallende Ergebnisse erzielt wurden. Zunächst hängt danach die Aktivierungswärme des Nickels sehr vom Bearbeitungszustand ab: Kalt bearbeitetes Nickel soll (in Übereinstimmung mit unserer Messung) eine Aktivierungswärme von 25 kcal haben, ausgeglühtes aber eine solche von nur 12 kcal. Das Auffallende wäre, daß danach der stabilisierte Kontakt die instabileren Zentren aufweise. Demgegenüber ist bemerkenswert, daß bei uns auch das durch Reduktion der Ausblühungen entstandene fein verteilte und ganz reine Nickel (Vers. 104 bis 107) sich ganz wie das kaltbearbeitete Grundnickel verhält. Die Legierungen von 20—100% Nickel sollen keineswegs additiv sein, sondern in breitem Bereich eine invariante Aktivierungswärme um 16 kcal besitzen, sich also eher an das geglühte Nickel anschließen. Wir können, wenigstens für die von uns untersuchte Legierungszusammensetzung und unsere Materialien, einen solchen Wert sicher ausschließen. In unseren Messungen zeigt das ganze Mischkristallsystem keinerlei auffallende Anomalien.

Bemerkt sei hier, daß sowohl G.-M. Schwab und W. Brennecke²⁰⁾ bei der Hydrierung des Zimtsäureesters als auch der Form nach übereinstimmend G. Rienäcker und R. Burmann²¹⁾ bei der Zimtsäure selbst an reduzierten Nickel-Kupfer-Fällungen ein Wirksamkeitsmaximum auffanden. Die erstgenannten führten dies damals auf das nachgewiesene Vorliegen von inhomogen konzentrierten Mischkristallaggregaten zurück. Es ist einleuchtend, daß die von beiden Seiten für die Ameisensäurespaltung verwandten erschmolzenen Legierungen homogener sind und deshalb hier dieser Effekt nicht auftritt.

Interessant an unseren Messungen mit Nickel ist noch, daß sie wiederum, ebenso wie bei den Alkoholspaltungen, keinerlei Unstetigkeit im Curie-Intervall (um 360°) anzeigen, der Hedvallsche magnetokatalytische Effekt also auch bei dieser Reaktion nicht auftritt.

2) Statische Messungen.

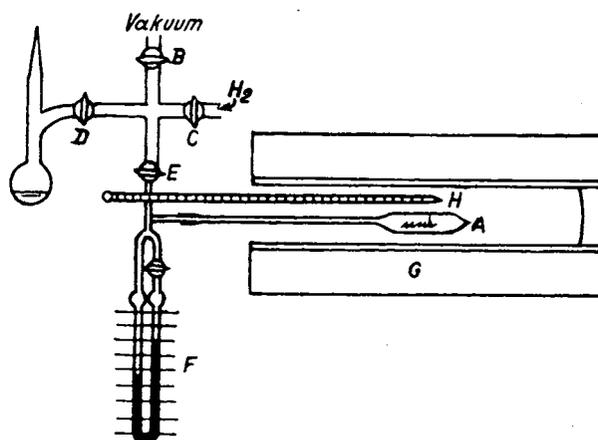
Die Brauchbarkeit unserer neuen Methode hat sich also an zwei Beispielen vollauf erwiesen. Nachdem wir aber dabei an zwei Legierungssystemen

¹⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. **46**, 369 [1940]; **47**, 805 [1941]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **248**, 45 [1941].

²⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **24**, 393 [1934].

²¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **158**, 95 [1941].

die von anderer Seite festgestellten auffallenden Erscheinungen nicht wiederfinden konnten (die oben mitgeteilten unveröffentlichten Neumessungen von Rienäcker und Bade waren uns ja damals nicht bekannt) und wir auch den ebenso auffallenden Bearbeitungseffekt am Nickel nicht mit unseren Ergebnissen vereinigen können, haben wir, ehe wir mit unseren Methoden weiterarbeiteten, die Ursachen dieser Abweichungen untersucht. Die Unterschiede konnten ja in der Versuchsmethode begründet sein. Wenn wir auch grundsätzliche Verschiedenheiten statischer und dynamischer Ergebnisse nicht anerkennen können (s. S. 1239), so liegen doch unsere Versuchsbedingungen in Druck und Temperatur weit von denen Rienäckers entfernt. Wir haben daher unsere Präparate noch einmal statisch in einer der Anordnung von Rienäcker¹⁵⁾ ähnlichen Apparatur bei geringen Drucken und tiefen Temperaturen neu untersucht (Abbild. 8).



Abbild. 8. Statische Apparatur nach Rienäcker zur Messung von Aktivierungswärmen.

Der Katalysator wurde in das Reaktionsgefäß A aus Jenaer Glas, dessen Zuleitungsrohr durch ein Glasstäbchen fast ausgefüllt war, eingeschmolzen und dort, nach Evakuieren über B, mit reinstem Wasserstoff über C bei Temperaturen oberhalb des beabsichtigten Meßintervalls behandelt, das Gefäß wieder evakuiert und aus D mit dem gesättigten Dampf reiner, Ameisensäure²²⁾ beschickt, worauf E geschlossen wurde. Dann wurden in dem Capillarsystem AF minütliche Druckmessungen mit dem verkürzten Quecksilbermanometer F vor einer Spiegelskala unter stetem Klopfen des Manometers vorgenommen. Die Temperatur des Katalysators wurde dabei durch den elektrischen Ofen G von Hand innerhalb 0.1° konstant gehalten und am Quecksilberthermometer H abgelesen, was sich in dem benutzten Intervall aus praktischen Gründen als zuverlässiger erwies als die Benutzung von Thermoelementen. Die Korrektur für den herausragenden Faden wurde nach N. A. Lange²³⁾ angebracht und betrug wenige Grade. Der Ofen bestand

²²⁾ Der Firma Koepp (Oestrich/Rheingau), bes. Hrn. Doz. Dr. habil. H. Sutter, danken wir herzlich für das Präparat.

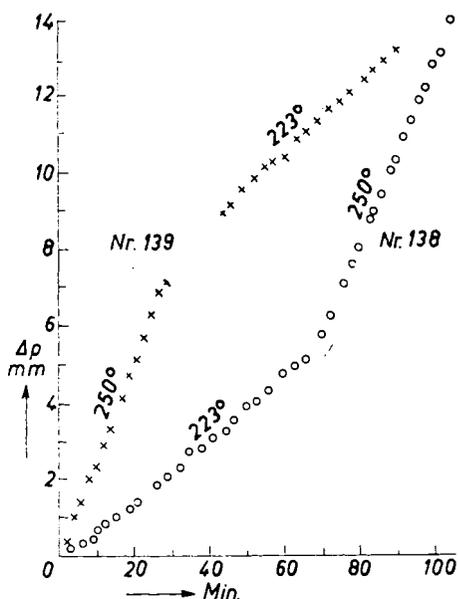
²³⁾ Handbook of Chemistry, New York 1934, S. 623

aus einem bewickelten dicken Metallrohr, so daß die örtliche Temperaturkonstanz innerhalb seines Luftraumes gewährleistet war.

Die beobachteten Druckkurven waren vollkommen gradlinig. Wir befolgten anfangs die Versuchstechnik Rienäckers, das Reaktionsgefäß bei zwei um 20—30° voneinander entfernten Temperaturen nacheinander mit Ameisensäure zu beschicken und aus dem Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten die Aktivierungswärme zu berechnen. In langen, nach diesem Vorgehen mit Kupfer angestellten Versuchsreihen fanden wir jedoch, daß die Genauigkeit stark durch die bekanntlich unvermeidlichen Aktivitätsschwankungen von Füllung zu Füllung beeinträchtigt wird. Wir verfahren daher in der Folge stets so, daß wir mit ein und derselben Ameisensäurefüllung zuerst ein Stück der Reaktionskurve bei einer Temperatur maßen, dann die Temperatur rasch senkten bzw. erhöhten und bei der zweiten Temperatur den restlichen Umsatz beobachteten. Eine systematische Abhängigkeit der Aktivierungswärme von der Richtung des Temperaturwechsels war dabei nicht zu beobachten (außer vielleicht in ganz geringem Umfang am Silber), und wir waren so von gewissen, in Tafel 3 angegebenen zufälligen Aktivitätsschwankungen unabhängig geworden.

Abbild. 9 gibt zwei derartige hintereinander angestellte Versuche mit der silberreichen Kupfer-Silber-Legierung wieder und zeigt die Sicherheit des Meßverfahrens.

Die Ergebnisse sind in Tafel 3 zusammengestellt. Absolute Aktivitäten geben wir hier nicht an, da die Katalysatormengen nicht gemessen wurden und (s. Bemerkungen) die Aktivitäten von Füllung zu Füllung schwanken können. Wir finden jetzt für Kupfer (Vers. 123—125) 22.4 kcal (dynamisch 24.4 kcal), für Silber (Vers. 126—134) 20.0 kcal (dynamisch 18.2 kcal). Der statische Silberwert Rienäckers von 26 kcal ist also auf keine Weise zu reproduzieren. Der silberreiche Mischkristall mit 7.5 Atom-% Kupfer ergab zunächst (Vers. 135—139) 20.0 kcal, also den Silberwert. Da er erhebliche Walzhärte besaß, glühten wir ihn (Vers. 140) in Wasserstoffatmosphäre aus, wobei er teilweise schmolz. Im weichen Zustand (Vers. 140—141) erhielten wir nunmehr 22.3 kcal. Wenn der Unterschied reell ist, liegt er hier jedenfalls in der zu erwartenden Richtung, daß beim Glühen die durchschnittlich wirkende Qualität der Zentren sich verschlechtert. Das Gesamtmittel für diese Legierung beträgt 21.1 kcal (dynamisch 20.2 kcal). Wiederum ist die Aktivierungswärme dieser Legierung gegenüber dem Silber durch die 7.5% Kupfer nur unwesentlich er-



Abbild. 9. Statistische Messungen der Ameisensäure-Dehydrierung nach der Temperatursprung-Methode.

Tafel 3.

Nr.	Katalysator	Temperatur °C		Akt.- Wärme kcal	Akt.- Wärme Mittel kcal	Bemerkungen			
		erste	zweite						
123	Cu	211	235	24.9	22.4	Einzelfüllungen; vorher Akt.-Abfall um etwa 30%			
124		235	211	19.7					
125	Ag	211	235	23.2	20.0	nach vorheriger Akt.-Steiger. konstant			
126		211	235	19.0					
127		235	211	19.0					
128		211	235	22.6					
129		235	211	20.1					
130		211	235	16.1					
131	7.5% Cu, 92.5% Ag, walzhart	211	235	21.7	20.0	Akt. leicht gestiegen			
132		217	193	18.5					
133		217	193	22.2					
134		193	217	21.2					
135		250	223	19.0					
136		223	250	20.1					
137		250	223	19.0					
138		223	250	21.2					
139		250	223	20.6					
140		desgl. nach Ausglühen	265	238			22.4	21.1	Akt. nach Abn. u. Zun. stabil
141	39% Cu, 61% Ag, Eutekt. desgl. nach Redox-Behandl.	265	238	22.2	22.3	Akt. noch nicht stabil			
156		267	240	(17.7)					
157		257	232	26.8					
158		232	257	20.3					
159		270	245	24.8					
160	desgl. nach 1 Monat HCOOH	245	270	22.9	22.9	tiefe Temp. ungenau			
161		245	270	21.0					
162		270	245	25.7					
163		240	272	22.0					
164		240	270	23.5					
165		270	240	23.5					
166	Ni hart	270	245	(25.5)	23.2	Einzelfüllgen.; schlecht schlecht			
167		270	244	(22.8)					
168		245	270	22.6					
169		270	245	24.6					
142		160	140	24.1			21.1	nach Akt.-Schwankk. Akt. gefallen Akt. gestiegen Akt. dieselbe sofort nach Glühen	
143		145	170	21.6					
144		160	135	20.1					
145		135	160	18.7					
146		Ni ausgeglüht	205	180					16.0
147		180	205	16.0					
148	195	170	17.1						
149	170	195	17.5	17.8	nach 4 Zwischenverss. ist die Akt. gestiegen				
150	195	170	19.2						
151	170	195	20.5						
152	Ni zweimal ausgeglüht	169	192	18.1	18.0	Akt. gefallen Akt. dieselbe Akt. nach Schwank. u. Zunahme stabil			
153	164	189	17.9						
154	189	164	17.2						
155	164	189	18.8						

hört worden, im Gegensatz zu den alten Angaben von Rienäcker und Dietz, aber wiederum in schönster Übereinstimmung mit den neuen Messungen von Rienäcker und Bade (s. S. 1242).

Wir untersuchten jetzt auch die eutektische Legierung von 60.8 Atom-% Silber und 39.2 Atom-% Kupfer, die röntgenographisch die Gitter beider Komponenten aufwies. Nach schlecht konstanten Anfangswerten um 23.5 kcal (Vers. 156—158) wurde der Katalysator oxydiert und wieder mit Wasserstoff reduziert, worauf er (Vers. 159—162) 22.9 kcal und nach einmonatigem Aufenthalt in Ameisensäuredampf (Vers. 163—169) 23.2 kcal, als Gesamtmittel also ebenfalls 23.2 kcal ergab.

Das Eutektikum ist damit in seiner Aktivierungswärme nur unwesentlich vom Kupfer verschieden; die große Steigerung der Aktivierungswärme auf 27.7 kcal, von der Rienäcker und Dietz berichteten, ist nicht vorhanden. Während wir aber diese Legierung kupferartig finden, verhält sie sich in den neuen Messungen von Rienäcker und Bade (s. S. 1242) silberartig (18.0 kcal). Wir halten die uns von Hrn. Rienäcker privat mitgeteilte Ansicht durchaus für wahrscheinlich, daß durch die oben beschriebene Vorgeschichte des Kontakts bei uns die Oberfläche mehr Kupfer enthält. Wenn auch nach G. Rienäcker und R. Burmann²⁴⁾ Ätzung einer Kupfer-Platin-Legierung mit Königswasser die katalytische Oberfläche nicht qualitativ verändert, können doch andere Behandlungen an anderen Legierungen solche Wirkungen haben. Jedenfalls ist es befriedigend, daß von beiden Seiten feststeht, daß die Exaltation der Aktivierungswärme im Eutektikum nicht besteht.

Von dem anderen Legierungssystem, Kupfer-Nickel, untersuchten wir in dieser Anordnung nur das Nickel, um den merkwürdigen Einfluß der Kaltbearbeitung oder vielmehr des Anlassens zu prüfen. Wir fanden am frisch gehämmerten Nickel (Vers. 142—145) 21.1 kcal (dynamisch hatten wir 25.5 kcal gefunden, jedoch bei 200° höherer Temperatur). Es hat den Anschein, als ob diese Versuchsgruppe einen systematisch fallenden Gang im Sinne eines „Tempereffekts“ aufwiese. Da aber in der gleichen Reihe die (nicht zahlenmäßig wiedergegebenen) Aktivitäten sinnlos schwanken, ist von einer solchen stetigen Änderung des Katalysators nicht die Rede, der Gang vielmehr zufällig. Nach der Glühbehandlung bis zum Erweichen des Jenaer Glases (Vers. 146—151) geht nun tatsächlich die Aktivierungswärme zurück, jedoch nur auf 17.7 kcal. Über den scheinbar steigenden Gang ist wieder dasselbe zu sagen wie oben, zumal nach einer zweiten Glühung (Vers. 152 bis 155) der Wert sich nicht mehr ändert: 18.0 kcal. Diese Konstanz zeigt, daß die Glühbehandlung ausreichte, um einen Endzustand zu erreichen, und daß nicht etwa weiteres Glühen eine weitere Abnahme der Aktivierungswärme gebracht hätte. Das Ergebnis ist somit, daß die Erniedrigung der Aktivierungswärme hart bearbeiteten Nickels beim Ausglühen (von 21 auf 18 kcal), wenn sie überhaupt reell ist und über individuelle Schwankungen einzelner Katalysatorbeschickungen bei dieser Methode hinausgeht, zum mindesten bei unserer Nickelprobe keinesfalls den von Rienäcker angegebenen Umfang (von 25 auf 12 kcal) annimmt. Ob der Effekt ähnlich einem von uns später beim Umschmelzen von Platin beobachteten auf einer Verflüchtigung von Verunreinigungen beruht, bleibe dahingestellt.

²⁴⁾ Ztschr. Metallkunde 32, 242 [1940].

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung sind eine Reihe von metallischen Systemen teils erstmals, teils in Wiederholung anderer Messungen katalytisch untersucht worden. Es zeigte sich, daß in einem Falle die Ausscheidung, in einem andern die Legierungsbildung selbst, in einem dritten die Temperung keine auffallenden Änderungen der Aktivierungswärme hervorbringt.

An dem System Silber-Aluminium wird die Brutto-Aktivierungswärme der Spaltung des Äthyl- und Methylalkohols gemessen. Eine systematische Abhängigkeit von der jeweils vorliegenden Legierungsphase, insbesondere von der Ausscheidung der silberreichen γ -Phase aus dem aluminiumreichen δ -Mischkristall, läßt sich nicht beobachten.

In einer besonders zur Messung von Aktivierungswärmen geschaffenen dynamischen Anordnung und in einer von anderer Seite beschriebenen statischen Anordnung wird die Dehydrierung der Ameisensäure an den Systemen Kupfer-Silber und Kupfer-Nickel untersucht. Beide Methoden stimmen gut überein, überdecken zusammen einen Temperaturbereich von 250° und ergeben:

Im System Kupfer-Silber haben die kupferreichen Mischkristalle und das Eutektikum die Aktivierungswärme des Kupfers (22—24 kcal) und die silberreichen Mischkristalle die des Silbers (18—20 kcal). Die von anderer Seite früher mitgeteilten anomalen Gänge können nicht bestätigt werden.

Im System Kupfer-Nickel unterscheidet sich, wieder im Gegensatz zu anderweitigen Angaben, weder der etwa CuNi entsprechende Mischkristall (23 kcal) noch das Nickel (25 kcal) wesentlich vom Kupfer. Insbesondere ist beim Nickel, wenigstens dem hier benutzten, eine etwaige Herabsetzung der Aktivierungswärme durch Ausglühen nach Kaltbearbeitung viel unerheblicher als von anderer Seite mitgeteilt.

Diese Teilergebnisse sollen allgemeiner im Hinblick auf den Zusammenhang von Zustandsdiagramm und Katalyse ausgebaut werden. Hierfür ergab sich methodisch, daß von den drei benutzten Meßmethoden die neu ausgearbeitete direkt zeigende dynamische weitaus überlegen ist, wenn es sich darum handelt, Aktivierungswärmen vergleichend zu untersuchen.

201. Heinrich Hopff und Helmut Ohlinger: Über die Bildung von Naphthalin aus *o*-Divinyl-benzol.

[Aus d. Z.K.-Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges. Ludwigshafen a. Rhein.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1943.)

Bekanntlich läßt sich Äthylbenzol bei höheren Temperaturen an geeigneten Kontakten leicht zu Styrol dehydrieren. Gelegentlich von Versuchen, diese Reaktion auf Diäthylbenzole zu übertragen, stellten wir fest, daß *m*- und *p*-Diäthylbenzol unter den gleichen Bedingungen glatt in die entsprechenden Divinylbenzole übergeführt werden können. Da die Isolierung der reinen isomeren Diäthylbenzole, wie sie bei der Einwirkung von Äthylen auf Benzol bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid entstehen, verhältnismäßig schwierig ist, benutzten wir als Ausgangsmaterial das technische Diäthylbenzolgemisch, das etwa 65% *m*-Diäthylbenzol, 25% *p*-Diäthylbenzol und etwa 10% *o*-Diäthylbenzol enthält. Bei der katalytischen Dehydrierung bei etwa 600° entsteht dabei eine divinylbenzolhaltige Rohfraktion, die durch Destillation in hochprozentiges Divinylbenzol übergeführt werden kann. Zur Bestimmung des Divinylbenzolgehaltes wurde eine Refraktionskurve (s. Abbild.) benutzt, der ein Brechungsexponent von n_D^{20} 1.4978 für Diäthylbenzol und n_D^{20} 1.5774 für Divinylbenzol zugrunde gelegt wurde.