

beim Erkalten erstarrende Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol und aus Cyclohexan umkrystallisiert, wobei 2.6 g 2-Oxy-acetophenonhydrazon in farblosen Nadeln vom Schmp. 84° erhalten wurden, d. s. 77% d. Theorie. Auf gleiche Weise wurde das Hydrazon auch aus dem Keton selbst erhalten.

$C_8H_{10}ON_2$ (150). Ber. N 18.66. Gef. N 18.83.

4-Oxy-acetophenon-hydrazon: Farblose Plättchen vom Schmp. 155° (aus Alkohol). Ausb. 73% d. Theorie.

$C_8H_{10}ON_2$ (150). Ber. N 18.66. Gef. N 18.37.

Zersetzung der Ketonhydrazone.

Die Acetophenonhydrazone wurden mit Kaliumhydroxyd auf gleiche Weise zersetzt wie in der I. Mitteil bei den Benzaldehydhydrazonen beschrieben wurde. Die angewendeten Mengen waren jeweils 5 g Hydrazon und 2 g Kaliumhydroxyd, bei den Oxyderivaten wurden 3.5 g Kaliumhydroxyd angewendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

Hydrazon von ..	Acetophenon	4-Methyl-acetophenon	4-Chlor-acetophenon	2-Oxy-acetophenon	4-Oxy-acetophenon
Ausb. an KW.-Stoff bzw. Derivat in % d. Th.	Äthylbenzol 91	4-Methyl-äthylbenzol 80	4-Chlor-äthylbenzol 90	2-Oxy-äthylbenzol 71	4-Oxy-äthylbenzol 91
Sdp. des KW.-Stoffderivats als Reinheitskriterium	132—134° (746 mm)	157—160° (750 mm)	178—180° (748 mm)	192—195° (749 mm)	217°*) (750 mm)

56. Georg-Maria Schwab und Dimitrios Photiadis: Zur Vergiftung der Hydrierung.

[Aus d. Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Abteilung für anorg., physikal. u. katalyt. Chemie, Piräus (Griechenland).]

(Eingegangen am 11. Februar 1944.)

Nachdem für alle Regelfälle die Lokalisierung der Katalysatorwirkung an bestimmten aktiven Zentren sichergestellt ist, konzentriert sich das Interesse auf die Frage, ob diese Zentren untereinander qualitativ und daher auch energetisch gleichwertig sind. Die Frage ist deshalb von Wichtigkeit, weil eine Bestimmung der energetischen Verteilung der Zentren im Sinne ihrer Gleichsetzung mit kristallographischen Strukturelementen nach Schwab und Pietsch eine Verknüpfung mit der Theorie des Krystallwachstums von Kossel, Stranski und Volmer erlauben und damit den Weg zu einer rationalen Theorie der heterogenen Aktivierungswärmen eröffnen würde.

Die experimentellen Befunde sind aber keineswegs eindeutig: Die direkte Sondierung der Katalysator-Oberfläche durch Messung differentieller Adsorptionswärmen ebenso wie alle älteren Erfahrungen über progressive Vergiftung sprechen zugunsten einer kontinuierlichen Energieverteilung der Zentren; der Verlauf der Abreaktion unimolekularer Schichten hingegen

*) Das Destillat erstarrte und wurde durch Krystallisation aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 45° erhalten.

oder auch die Invarianz von Aktivierungswärmen gegen die Belegungsdichte deuten auf die Gleichartigkeit der Zentren hin. Dabei sind Befunde der letzteren Art vorsichtig zu werten: So läßt sich zeigen¹⁾, daß auch bei kontinuierlicher Zentrenverteilung wegen des Zusammenhangs von Zentrenzahl und -energie immer nur ein enger Streifen des Energiespektrums zum beobachteten Umsatz beiträgt; ebenso können von der Belegungsdichte anscheinend unabhängige Adsorptionswärmen nach R. Beebe²⁾ durch nichtselektive Adsorption an in sich inhomogenen Oberflächen erklärt werden. Es ist also schwer, eindeutige Antworten zu erzielen, und auch, wo das an einzelnen Beispielen gelingt, ist es nicht wahrscheinlich, daß sie für alle Systeme gelten.

Für die Sondergruppe der katalytischen Hydrierungsreaktionen haben Maxted und Mitarbeiter³⁾ diese Frage eingehend durch Vergiftungsversuche geprüft. Der untersuchte Katalysator war in den meisten Fällen Platin, einmal auch Nickel, als Substrate dienten hauptsächlich Ölsäure und Crotonsäure, zuweilen auch Benzoesäure, Acetophenon, Benzol und Nitrobenzol, als Gifte anorganische Kationen, hauptsächlich Hg^{++} , organische Schwefelverbindungen und komplexe Anionen. Es wurde durchweg festgestellt, daß die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Einheit der adsorbierten Giftmenge — die wahre Giftigkeit — bis zu einem bestimmten Punkt unabhängig von der schon vorhergegangenen Vergiftung ist, was einheitliche Energie der aktiven Zentren bedeutet, und daß dann eine plötzliche Abnahme der Giftigkeit auf einen neuen konstanten Wert — zweite Zentrenart — einsetzt.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese Befunde wegen ihrer Wichtigkeit für ein anderes Substrat zu wiederholen und sie gleichzeitig durch Messung der Aktivierungswärme bei verschiedenen Vergiftungsgraden zu ergänzen. Das letztere ist von Maxted und Mitarbeitern nur für die Zersetzung des Hydroperoxyds an einem Platinkatalysator mit dem Ergebnis durchgeführt worden, daß die Aktivierungswärme bei einer Verdreifachung des Giftgehalts (Hg^{++}) konstant blieb. Die Hydrierung, die wegen ihrer nullten Ordnung wahre Aktivierungswärmen liefert, schien uns für eine solche Prüfung geeigneter.

Ausgangsstoffe: 1) der Platin-Katalysator wurde nach der Vorschrift von Gattermann-Wieland⁴⁾ aus Platinblech gewonnen: Es wurde in Königswasser gelöst, eingedampft, mit Salzsäure aufgenommen, vom unlöslichen Iridium abfiltriert, mit Formaldehyd zwischen -10° und $+6^{\circ}$ reduziert und schließlich 30 Min. auf $55-60^{\circ}$ erwärmt (auf diesen Punkt kommen wir zurück und weisen jetzt schon darauf hin), gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Für sämtliche Versuche wurden Proben aus ein und demselben Vorrat entnommen.

2) Das Substrat: Zimtsäureäthylester, über dessen Hydrierung bei uns Erfahrungen vorlagen^{5) 6)}, wurde durch Verestern käuflicher Zimt-

¹⁾ G.-M. Schwab, *Katalyse*, S. 196, Berlin 1931.

²⁾ *Handb. d. Katalyse*, herausg. v. G.-M. Schwab, Bd. IV, S. 488, 505, 519, Wien 1944.

³⁾ *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1501 [1920]; **119**, 225, [1921]; **121**, 1760 [1922]; **127**, 73 [1925]; **1933**, 502; **1934**, 26, 672; **1937**, 603, 1004; **1938**, 839, 2071; **1940**, 252.

⁴⁾ *Praktikum des organischen Chemikers*.

⁵⁾ G.-M. Schwab u. L. Rudolph, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **12**, 427 [1931].

⁶⁾ G.-M. Schwab u. W. Brennecke, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **24**, 393 [1934].

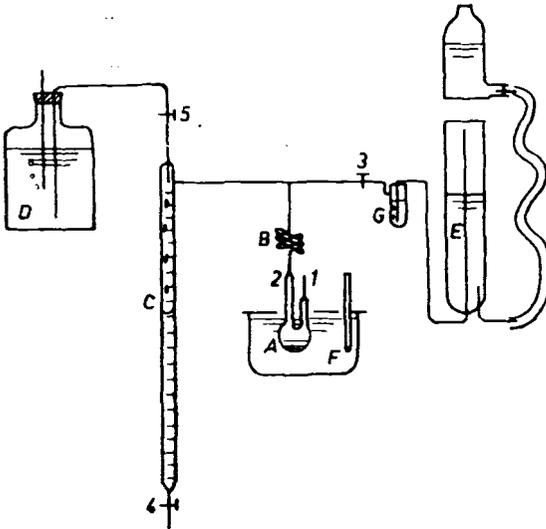
säure mit Äthylalkohol, Waschen mit Wasser, Neutralisieren mit Soda, Ausäthern, Trocknen mit Pottasche und Vak.-Destillation gewonnen⁷⁾ Sdp.₂₇ 190°). Die Hydrierungen wurden in alkohol. Lösung vorgenommen, wozu sich der 96-proz. Alkohol des Laboratoriums als genügend giftfrei erwies.

3) Das Gift: Als Gift diente Diäthylsulfid. Es wurde aus Natriumäthylsulfonat und Kaliumsulfid⁷⁾ gewonnen und destilliert (Sdp. 91,9°). Es wurde ebenfalls in alkohol. Lösung eingesetzt.

4) Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge an Nickel-Elektroden gewonnen, mit Wasser gewaschen und jeweils vor Gebrauch durch Durchleiten durch eine alkal. Lösung von Kaliumtartrat und Ferrosulfat von Sauerstoff befreit. Dies war wegen des großen Einflusses des Sauerstoffs auf die Hydrierungsgeschwindigkeit⁸⁾ besonders wichtig; die angewandte

Reinigung erwies sich als voll wirksam. Eine Trocknung erübrigte sich, da der Wasserstoff mit Wasser als Sperrflüssigkeit zur Messung kam und Wasser, wie wir fanden, ohne Einfluß ist.

Versuchsanordnung: Für die Messung der Hydrierungsgeschwindigkeit wurde eine schon von Schwab und Rudolph⁶⁾ beschriebene Anordnung mit geringen Änderungen benutzt (Abbild. 1): Das Reaktionsgefäß A von etwa 3 cm Durchmesser kann durch den abschmelzbaren capillaren Hals 1 mit verschiedenen Substanzen nacheinander und zwischen den einzelnen Messungen beschickt werden, durch den Hals 2 und eine Glasfeder B steht es mit der wasserstoffgefüllten Bürette C in Verbindung. Das



Abbild. 1. Hydrierungs-Apparatur.

aus dieser aufgenommene Wasserstoffvol. wird durch das unter konst. Druck aus der Mariotteschen Flasche D nachtropfende Wasser in C gemessen. Der Raum zwischen A, C und 3 ist tunlichst klein gehalten. Durch den Hahn 3 kann das System unter Verdrängung des Wassers nach 4 mit dem in dem Gasometer E über reinem Wasser gespeichert und in G in der beschriebenen Weise gereinigten Wasserstoff neu beschickt werden, wozu 5 geschlossen wird. A ist an einem Hebelwerk befestigt, das mit etwa 250 Hin- und Hergängen je Min. mechanisch schüttelt, und taucht in einen von Hand regulierten Thermostaten F ein. Gummiverbindungen enthält die Apparatur wegen der Vergiftungsgefahr nicht.

Arbeitsweise: Es sind zunächst verschiedene Vorsichtsmaßregeln zu schildern, die für ein einwandfreies Arbeiten der Einrichtung zu beachten sind.

⁷⁾ L. Vanino, Präparative Chemie, 2. Bd., Stuttgart 1935.

⁸⁾ E. B. Maxted, Handb. d. Katalyse, herausg. v. G.-M. Schwab, Bd. VII, 1, 639, Wien 1944.

1) Wenn der Wasserstoff auch nur Spuren von Sauerstoff enthält, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit zu Beginn des Versuchs oft außerordentlich hoch, um dann nach Abreaktion des Sauerstoffs auf kleinere Werte abzufallen. Die Anwesenheit des Giftes hat unter diesen Umständen keinen deutlich feststellbaren Einfluß. Über die Abhilfe s. oben.

2) Wenn der Wasserstoff Spuren von Stickstoff, etwa aus dem Gasometerwasser, enthält, nimmt zuweilen innerhalb einer Messung, zuweilen zwischen zwei Messungen gleicher Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich stark ab und fällt fast bis auf Null, weil sich über der Flüssigkeit in A allmählich ein Stickstoff-Polster ansammelt, das der Wasserstoff nur durch Diffusion durchdringen kann. Abhilfe: Verwendung ausgekochten und mit Wasserstoff ausgespülten Wassers, häufige Erneuerung des Wasserstoffs in E, Spülen von A mit Wasserstoff zwischen den Messungen.

3) Wenn die anwesende Substratmenge gering ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb eines Versuches plötzlich ab. Dieser Abfall tritt auffallenderweise nicht nach Aufbrauch der für die Hydrierung der aliph. Doppelbindung ber. Wasserstoffmenge ein, sondern erst bei der 2—3-fachen Menge; an dem benutzten wirksamen Platinkatalysator wird offenbar auch die Carboxylgruppe hydriert^{*)}. Jedenfalls kann unter diesen Umständen nicht die Endgeschwindigkeit eines Versuchs mit der Anfangsgeschwindigkeit des nächsten, nach neuer Substanzzugabe ausgeführten verglichen werden. Es tritt aber noch eine andere Störung auf: Leichter als die Carboxylgruppe wird offenbar noch das Schwefelatom des Diäthylsulfids hydriert. Dabei entsteht neben Äthan Mercaptan, das nach Maxted^{*)} eine kleinere Giftigkeit besitzt. Die Folge ist, daß im nächsten Versuch nach neuer Substanzzugabe trotz scheinbar unveränderter Giftmenge größere Geschwindigkeiten erhalten werden. Es ist daher notwendig, für eine größere Versuchsreihe, etwa mit steigender Giftmenge, das erforderliche Substrat und noch einen Überschuß davon von Anfang an zuzusetzen.

Nur wenn man alle diese Punkte beachtet, ist die Reaktion streng von nullter Ordnung (vergl. über das entsprechende Verhalten von Nickelkatalysatoren auch Fußn. 6), und ihre Geschwindigkeit fällt mit steigender Giftmenge monoton ab. Wir gingen folgendermaßen vor: Nachdem die ganze Apparatur durch einen Wasserstoffstrom, der erst bei 4, dann bei 1 austritt, durchgespült ist, wird bei 1 im Wasserstoff-Gegenstrom eine gewogene Platinnmenge (70—80 mg) und eine gemessene Menge Substratlösung (2 cm = 0.5 g entspr. 70 ccm H₂ für die Doppelbindung) eingebracht und 1 zugeschmolzen. Nach Schließen von 3 und Öffnen von 5 wird das Schüttelwerk in Bewegung gesetzt und die Reaktionsgeschwindigkeit etwa der ersten 10 ccm Wasserstoff gemessen. Dann wird, wieder im Gegenstrom, 1 geöffnet, eine passende Giftmenge (meist 1 ccm = 14 γ (C₂H₅)₂S) eingebracht und wieder zugeschmolzen, 10 ccm hydriert und wiederum Gift eingebracht usw. Es entstehen so Sätze von geraden Linien Vol./Zeit, deren Steilheit, die Reaktionsgeschwindigkeit, mit jedem neuen Giftzusatz abnimmt.

Versuchsergebnisse: 1) Vergiftungskurven: Auf diese Weise wurden die drei in Abbild. 2 wiedergegebenen Kurven aufgenommen, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der anwesenden Giftmenge in γ angegeben ist. Auffallend ist zunächst, daß die absol. Geschwindigkeit ohne Vergiftung trotz nahe übereinstimmender Katalysatormenge in den drei

^{*)} S. dazu C. Weygand, B. 76, 498 [1943].

Reihen sehr verschiedene Werte aufweist und auch die Giftempfindlichkeit in den drei Versuchen verschieden ausfällt. Es scheint, daß der nach der Wieland'schen Vorschrift gewonnene hochakt. Katalysator gegen un-

kontrollierbare Einflüsse sehr empfindlich reagiert. Was den Einfluß des zugesetzten Gifts betrifft, so wurden in der Abbild. die einzelnen Meßpunkte einfach untereinander verbunden. Ob die Linienzüge als gekrümmte Kurven oder im Maxted'schen Sinne als aus zwei geraden Ästen zusammengesetzt aufzufassen sind, erscheint nicht eindeutig entscheidbar; jedoch ohne Zwang ist letzteres offenbar nicht möglich.

Es ist hier zu erwähnen, daß Schwab und Brennecke⁶⁾ für dieselbe Reaktion an gewissen (aus grobem Carbonat gewonnenen)

Nickelkatalysatoren ebenfalls eine nicht lineare Abnahme der Geschwindigkeit bei (dort unbeabsichtigter) Vergiftung fanden, Schwab und Rudolph⁵⁾ dagegen, von feinem Carbonat ausgehend, eine lineare.

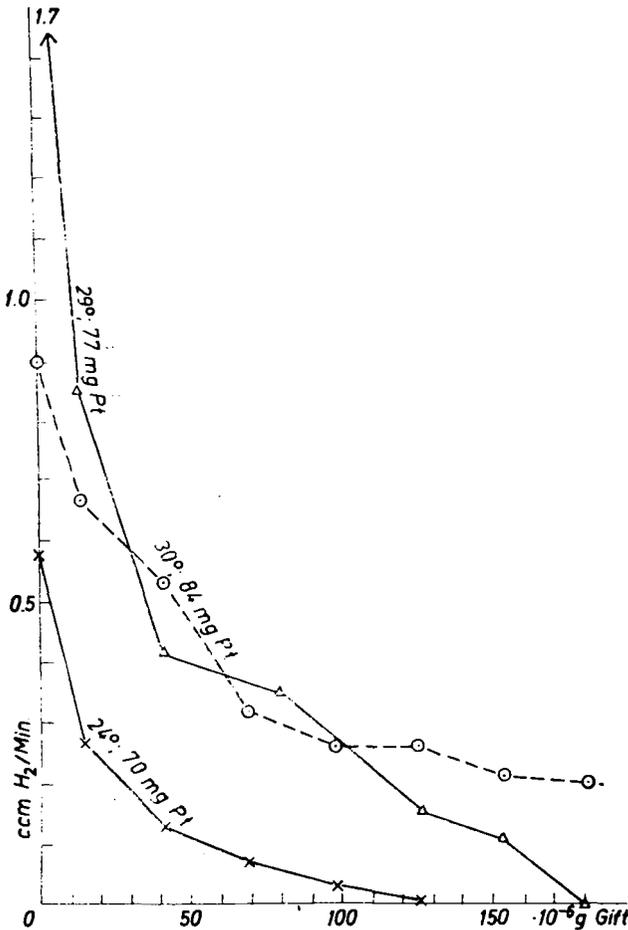


Abbildung 2. Isotherme Vergiftungskurven.

2) Adsorptionsmessungen: Nun könnte es sein, daß das Bild sich ändert, wenn man nicht die anwesende, sondern die tatsächlich am Katalysator adsorbierte Giftmenge zugrunde legt. Hierzu müßte man wissen, wieviel von dem anwesenden Gift adsorbiert ist und wieviel sich noch frei in Lösung befindet. Wir benutzten das schon von Maxted angewandte Verfahren, die über dem Katalysator stehende Flüssigkeit einem frischen Katalysator zuzufügen und die auf diesen noch ausgeübte Giftwirkung zu messen. Wir fanden dabei folgendes:

65 mg Katalysator wiesen unvergiftet eine Geschwindigkeit von 0.7 ccm/Min. auf; 14 γ Gift setzten diese auf 0.4 ccm/Min. herab; ein frischer Katalysator zeigte mit der überstehenden Lösung eine Geschwindigkeit von 0.66 ccm/Min. Es ist also praktisch alles Gift vom ersten Katalysator adsor-

biert worden. Der auf 0.4 ccm/Min. vergiftete Katalysator wurde mit weiteren 56 γ Gift zusammen zur Reaktion gebracht und dadurch auf 0.06 ccm/Min. vergiftet. In diesem Falle wurde aber auch ein frischer Katalysator von der überstehenden Lösung auf 0.05 ccm/Min. vergiftet, die Lösung war also noch gifthaltig.

Diese Ergebnisse sind nicht unverträglich mit der Maxtedschen Annahme, daß die Hemmung proportional der adsorbierten Giftmenge ist: denn wenn 14 γ Gift die Geschwindigkeit um 0.3 ccm/Min. senken, brauchen von den folgenden 56 γ Gift nur 16 γ adsorbiert zu werden, um die weitere Senkung auf 0.06 ccm/Min. hervorzubringen. Es bleiben also noch 40 γ in der Lösung, von denen der frische Katalysator nur 30 γ zu adsorbieren braucht, um die beobachtete Senkung der Geschwindigkeit zu erleiden. Jedoch auch bei nicht linearer Abhängigkeit der Hemmung von der adsorbierten Menge bleiben die Ergebnisse natürlich verständlich.

3) Temperaturkoeffizient: Isotherme Versuche der bisher beschriebenen Art sind schon vielfach ausgeführt worden und haben zu verschiedenartigen Ergebnissen geführt¹⁰⁾. Es ist daher nicht überraschend, daß auch unsere Versuche für sich allein keine ganz eindeutigen Aussagen gestatten. Dies ändert sich bei Hinzunahme der Temperaturabhängigkeit, die, wie erwähnt, in unserem Falle die wahre Aktivierungswärme an den jeweils noch unvergifteten Zentren und damit deren Energieabstufung liefert. Die in dieser Richtung von Maxted¹¹⁾ untersuchte Spaltung des Hydroperoxyds (s. S. 297) ist vielleicht kinetisch nicht genügend aufgeklärt und eindeutig (wechselnde Ordnung; Kettencharakter?), um Verallgemeinerungen zuzulassen. Wir haben deshalb Messungen der Temperaturabhängigkeit unserer Hydrierung bei verschiedenen Vergiftungsgraden angestellt.

Wir gingen dabei so vor, daß wir in Anwesenheit einer mehr als ausreichenden Substratmenge zunächst bei einer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit maßen, dann ohne sonstige Änderungen im System (außer einer Gas-spülung, s. S. 299) die Temperatur des Thermostatenwassers plötzlich durch Einleiten von Wasserdampf um 15° steigerten, weitermaßen und nach einiger Zeit durch Ersatz des Thermostatenwassers durch kaltes die Temperatur wieder auf den alten Wert zurückbrachten und wiederum maßen. Diese Wechsel wurden bis zu 7-mal vorgenommen. Auf diese Weise wurden vier Versuchsreihen ausgeführt mit Giftmengen von 0, 14, 28, 42 γ , also an Punkten, die sich im steileren, allenfalls noch als linear anzusehenden Teil der Vergiftungskurven (Abbild. 2) befinden.

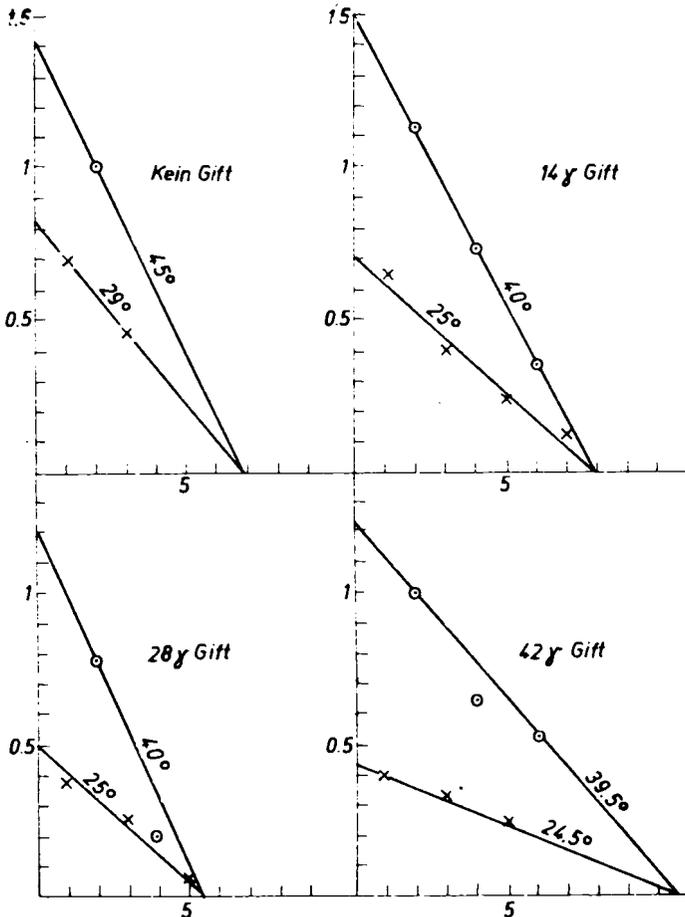
Zu diesem Vorgehen veranlaßte uns die Beobachtung einer Störung, die vielleicht der Grund ist, daß derartige Messungen nicht bereits in größerer Zahl vorliegen: Nach jeder vorgenommenen thermischen Erhöhung kehrt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu ihrem vorherigen Wert bei der tieferen Temperatur zurück, sondern die Erwärmung hinterläßt jedesmal eine bleibende Schädigung des Katalysators.

Abbild. 3 gibt für diese Meßreihen die Geschwindigkeit als Funktion der Laufnummer der Messung wieder. Dabei beziehen sich die Kreuze immer auf die tiefere, die Kreise auf die höhere Temperatur. Man sieht, daß sich

¹⁰⁾ M. Baccaredda, Handb. d. Katalyse, herausg. v. G.-M. Schwab, Bd. VI, S. 234, Wien 1943.

¹¹⁾ E. B. Maxted u. G. J. Lewis, Journ. chem. Soc. London 1933, 502.

der Aktivitätsabfall in guter Annäherung durch zwei gerade Linien wiedergeben läßt, die für beide Temperaturen bei der gleichen Zeit die Geschwindigkeit Null erreichen. Das Neigungsverhältnis der beiden Geraden ist dann



Abbild. 3. Temperaturkoeffizient und Giftgehalt.

ein Maß für das wahre, von Aktivitätsschädigungen befreite Geschwindigkeitsverhältnis bei den beiden Temperaturen. (Diese Behandlung kommt auf dasselbe hinaus, wie wenn man jeden Meßpunkt einer Temperatur mit dem arithmetischen Mittel der ihn eingabelnden der andern Temperatur vergleicht.) Die absol. Geschwindigkeitswerte der vier Teilbilder sind nicht vergleichbar, weil jede Giftmenge mit einer andern Katalysatorportion untersucht wurde. Aus dem Geschwindigkeitsverhältnis wird dann die wahre Aktivierungswärme q nach

$$-q = 4.57 \cdot \frac{\Delta \log k}{\Delta (1/T)}$$

berechnet, wobei k die Geschwindigkeit, T die absol. Temperatur bedeutet. So wurde die Tafel 1 erhalten.

Tafel 1.

Giftmenge! γ	$(v/v_0)_m$	ΔT°	$\Delta \log k$	q kcal	$10^3 \cdot r^*$	$\Theta^\circ C^*$
0	1	16	0.235	6.3	—	—
14	0.57	15	0.330	9.3	0.372	65
28	0.44	15	0.380	10.8	0.367	65
42	0.35	15	0.446	12.7	0.325	60

*) Über die Bedeutung dieser Spalten s. S. 304.

In dieser sind unter $(v/v_0)_m$ zugleich die durch Mittelnahme aus Abbild. 2 gewonnenen Geschwindigkeitswerte mit der unvergifteten Reaktion als Einheit eingetragen. Man sieht, daß schon im ersten Teil der Vergiftungskurve, in dem der größte Teil der Geschwindigkeitseinbuße erfolgt, die Aktivierungswärme deutlich veränderlich ist, sich sogar verdoppelt.

Besprechung der Ergebnisse: Man sieht auch leicht, daß die Aktivierungswärme eine ziemlich lineare Funktion der Giftmenge ist. Wir zeigten oben, daß bei $56 + 14 = 70 \gamma$ Gift nicht mehr die ganze Giftmenge am Katalysator adsorbiert ist, daß dies aber bei 14γ noch der Fall ist. Wenn man annehmen dürfte, daß das auch bis 42γ noch gilt, so würde unser Ergebnis auch eine lineare Abhängigkeit der Energie von der Zentrenzahl bedeuten, ähnlich wie sie Garner und Veal¹²⁾ für die Adsorptionswärme von Wasserstoff an Zink-Chromoxyd finden.

Rationeller und deshalb einleuchtender erscheint dagegen der folgende Zusammenhang: Der Gang der Aktivierungswärme bedeutet, daß die Vergiftung nicht nur eine Verminderung der Zentrenzahl ist, sondern auch eine negative Auslese in dem Sinne, daß gerade die besten Zentren zuerst ausgeschaltet werden. Wenn wir nun für die Wirksamkeit jeder Zentrenart den Arrheniusschen Ansatz unter Benutzung der gemessenen Aktivierungswärme machen, können wir daher etwas über die Verteilung der Zentren auf die verschiedenen Energien erfahren. Wir müssen dazu die gemessenen Aktivierungswärmen kombinieren mit den bei denselben Giftmengen gemessenen (Abbild. 2) mittleren Geschwindigkeiten. Wir gehen dabei zweckmäßig so vor, daß wir für die Verteilung der Zentren von vornherein versuchsweise einen Ansatz machen, der dann an den Messungen geprüft wird. Dies sei der Ansatz von E. Cremer und G.-M. Schwab¹³⁾:

$$dn = a \cdot e^{q/R\Theta} \cdot dq,$$

wonach die Zahl dn der Zentren, deren Aktivierungswärme zwischen q und $q + dq$ liegt, von der Herstellungstemperatur Θ des Katalysators in der angeschriebenen Weise abhängen soll. Der differentielle Beitrag dieser Zentren zur Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Arrhenius:

$$dk = c \cdot e^{-q/RT} \cdot dn = ac \cdot e^{-q(1/RT - 1/R\Theta)} \cdot dq.$$

Wir setzen zur Abkürzung¹⁴⁾:

$$1/RT - 1/R\Theta = r.$$

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 1487; Handb. d. Katalyse, herausg. v. G.-M. Schwab, Bd. IV, S. 505, Wien 1944.

¹³⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **144**, 243 [1929]; G.-M. Schwab, Ztschr. physik. Chem. [B] **5**, 406 [1929].

¹⁴⁾ G.-M. Schwab, Katalyse, S. 196, Berlin 1931; G.-M. Schwab, H. S. Taylor u. R. Spence, Catalysis, New York 1937, S. 284.

Für einen Katalysator, der so weit vergiftet ist, daß die kleinste an seinen aktiven Zentren auftretende Aktivierungswärme q_1 beträgt, wird dann die Reaktionsgeschwindigkeit

$$k = \int_{q_1}^{\infty} dk = ac \int_{q_1}^{\infty} e^{-qr} dq = (ac \cdot e^{-q_1 r})/r.$$

Nun hat Constable¹⁴⁾ gezeigt, daß an einem solchen Katalysator die mittlere Aktivierungswärme \bar{q} , die gemessen wird, zur minimalen annähernd in der Beziehung steht:

$$\bar{q} = q_1 + 1/r.$$

Wird dies eingesetzt, erhält man:

$$k = (ac/r)e^{-(q_1 r - 1)}$$

oder

$$\ln k = 1 + \ln(ac/r) - \bar{q}r.$$

Um noch die unbekannte Konstante ac loszuwerden, vergleichen wir jeweils die Geschwindigkeit k am vergifteten Kontakt mit derjenigen k_0 an demselben, unvergifteten ($k/k_0 = (v/v_0)_m$):

$$\ln(k/k_0) = -\Delta\bar{q} \cdot r = -\Delta\bar{q}(1/RT - 1/R\Theta).$$

Es soll sich also aus der Kombination der relativen Geschwindigkeiten im vergifteten Zustand mit der bei derselben Giftmenge gemessenen Aktivierungswärme der Wert r als eine Konstante ergeben. Wie die vorletzte Spalte der Tafel 1 zeigt, ist das tatsächlich der Fall, wodurch der Ansatz von Cremer und Schwab bestätigt wird.

Wir können nun nach der Definitionsgleichung von r aus dessen Wert die Herstellungstemp. Θ des Katalysators ausrechnen und erhalten (Tafel 1, letzte Spalte) ungefähr 63° . Weil die in Tafel 1 angegebenen Werte von $(v/v_0)_m$ aus den stark divergierenden Kurven der Abbild. 2 gewonnen worden sind, haben wir Θ auch noch aus allen Einzelwerten dieser Kurven berechnet und festgestellt, daß auch die Extremwerte nur zwischen 46° und 81° schwanken, bei einem mittleren Fehler des Mittelwerts von $\pm 5^\circ$. Es ist also

$$\Theta = 63 \pm 5^\circ.$$

Suchen wir nun nach einer Beziehung der so berechneten „Herstellungstemperatur“ zu der tatsächlichen Vorgeschichte des Katalysators, so fällt ins Auge, daß dieser (s. S. 297) tatsächlich zur Vervollständigung der Reduktion auf $55-60^\circ$, also eine nur ganz wenig abweichende Temperatur, erwärmt worden ist.

Wir sehen in dieser uns selbst zunächst überraschenden Übereinstimmung einen Beweis dafür, daß sich, wie bei der Beziehung von Cremer und Schwab vorausgesetzt, tatsächlich die aktiven Zentren dieses Katalysators bei der genannten Temperatur zuletzt ins thermodynamische Gleichgewicht gesetzt haben¹⁵⁾. Es mag auffallen, daß hier ein solches Gleichgewicht in Anspruch genommen wird für einen Katalysator, der zweifellos nicht durchgesintert,

¹⁵⁾ Weitere Bestätigungen der „Theta-Regel“: E. Cremer, Ztschr. physik. Chem. [A] **144**, 231 [1929]; H. G. Grimm u. E. Schwamberger, Réunion intern. Paris **1928**, 214; E. Cremer u. S. Flügge, Ztschr. physik. Chem. [B] **41**, 453 [1938]; G.-M. Schwab u. F. Lober, Ztschr. physik. Chem. [A] **186**, 321 [1940]; G.-M. Schwab u. G. Holz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **253** [1944], im Druck.

sondern im Gegenteil infolge besonders schonender Herstellung besonders aktiv und von einem wahren Gleichgewicht weit entfernt ist. Dieser scheinbare Widerspruch kann nur so verstanden werden, daß es sich um ein metastabiles Gleichgewicht handelt: Bei völliger Gleichgewichtseinstellung mit dem Grundmaterial würden die aktiven Zentren fast vollständig verschwinden; ehe dies eintritt, tauschen sie offenbar untereinander wegen ihrer großen Beweglichkeit Energie durch Platzwechsel aus. (Ein analoger Fall wäre z. B. die Krystallisation einer metastabilen Phase, wo die verschiedenen Krystallflächen untereinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, ohne daß doch die ganze Phase stabil wäre.) Hiermit steht wohl auch die große Thermolabilität des Kontakts bei Temperaturen von nur 40° in Zusammenhang. Man wird diese Möglichkeit metastabiler Partialgleichgewichte zwischen akt. Oberflächenelementen vielleicht allgemein im Auge behalten müssen.

Unsere Versuche haben sich also sowohl hinsichtlich der Vergiftungskurve, wie besonders hinsichtlich der Aktivierungswärmen und der Kombination beider Beobachtungsreihen so behandeln lassen, daß eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von akt. Zentren angenommen wurde. Es fragt sich nun, wie das mit den Maxtedschen Befunden einheitlicher Zentrenaktivität in Einklang gebracht werden kann. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß Befunde, die an einem Katalysator erhoben wurden, im allgemeinen nicht auf einen anderen übertragen werden dürfen, wie schon das oben angeführte Beispiel des Nickels zeigt. Dann sei an eine Arbeit von Russell und Ghering¹⁶⁾ erinnert, die bei der Sauerstoffvergiftung der Äthylenhydrierung an Kupfer bei inkonstanten Adsorptionswärmen dennoch lineare Vergiftungskurven finden; da mit Wasserstoff eine gekrümmte Entgiftungskurve erhalten wird, muß die Vergiftungsgerade durch „non selective adsorption“ gedeutet werden, d. h. durch die Annahme, daß aus geometrischen Gründen das Gift die Zentren nicht in der Reihenfolge ihrer Energie, sondern ihrer Lage im Apparat besetzt. Daß etwas derartiges auch beim Einbringen einer Giftmenge in eine Flüssigkeit mit dem Katalysator als Bodenkörper möglich ist, erscheint denkbar, obgleich man kaum das ganze Maxtedsche Material so wird deuten wollen.

Die Genauigkeit der Befunde reicht selbstverständlich nicht so weit, daß eine vollständige Kontinuität der Energieverteilung behauptet werden kann. Es ist vielmehr wahrscheinlicher und mit den Messungen durchaus verträglich, daß eine diskontinuierliche Verteilung, aber auf eine größere Zahl von Energiestufen, vorliegt, entsprechend der Tatsache, daß am homöopolaren Krystall, zumal wenn er sehr klein ist, nach den Überlegungen von Stranski zahlreiche Vicinalflächen im Gleichgewicht auftreten müssen, so daß eine ganze Reihe von verschiedenen Flächen-, Kanten- und Eckatomen mit ihren abgestuften Energien für die Katalyse und die Vergiftung zur Verfügung steht. Man vergleiche hierüber die Ausführungen von R. Fricke¹⁷⁾. Ein solcher vermittelnder Standpunkt ist wahrscheinlich von allgemeinerer Gültigkeit¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2544 [1935]; s. a. R. Beebe, Handb. d. Katalyse, herausg. v. G.-M. Schwab, Bd. IV, S. 519, Wien 1944.

¹⁷⁾ Handb. d. Katalyse, herausg. v. G.-M. Schwab, Bd. IV, S. 1, Wien 1944.

¹⁸⁾ M. Baccaredda, ebenda, Bd. VI, S. 284, Wien 1943.

Zusammenfassung: Es wird die Hydrierung von Zimtsäureäthylester in alkohol. Lösung an Platin sowohl bei konst. Temperatur und wechselnder Giftmenge wie bei konst. Giftmenge und wechselnder Temperatur untersucht. Beide Versuchsgruppen lassen sich durch die Annahme einer abgestuften energetischen Qualität der akt. Zentren verstehen. Insbesondere erlaubt diese Annahme, die Herstellungstemperatur des Katalysators richtig zurückzuberechnen, ein Zeichen dafür, daß auch bei instabilen Kontakten zwischen den akt. Zentren ein metastabiles therm. Gleichgewicht bestehen kann. Es wird vermutet, daß Oberflächenatome in einer großen Reihe von kristallographischen Lagen nacheinander vergiftet werden.

57. Georg Wittig und Günther Harborth: Über das Verhalten nichtaromatischer Halogenide und Äther gegenüber Phenyl-lithium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

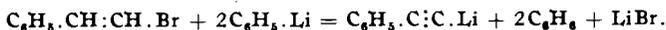
(Eingegangen am 8. Februar 1944.)

Mehrere Arbeiten über die Metallisierbarkeit von halogenierten und methoxylierten Benzolderivaten mit Phenyl-lithium¹⁾ führten zu dem Ergebnis, daß mit zunehmend elektronegativerem (elektronenanziehendem) Charakter von X in dem System:



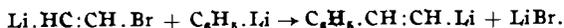
die C—H-Bindung zunehmend polarisiert wird und rückwirkend die C—X-Bindung mit zunehmend elektropositivem (elektronenabstoßendem) Charakter des Gegenliganden (Ersatz von H durch Li). Die verstärkte Polarisierung äußert sich in beiden Fällen in einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit und damit zusammenhängenden verminderten Haftfestigkeit der an der Äthylenbindung sitzenden Substituenten X, H oder Li²⁾.

Da es von Interesse war zu erfahren, wieweit diese Gesetzmäßigkeit für substituierte Olefine und Paraffine zutrifft, wurden auch nichtaromatische Halogenide und Äther in die Untersuchungen einbezogen. Bereits bekannt ist die Reaktionsweise des ω -Brom-styrols³⁾, das bei der Einwirkung von Phenyl-lithium Bromwasserstoff abspaltet und quantitativ in das metallierte Phenyl-acetylen übergeht:



Analog reagiert das ω -Chlor-styrol⁴⁾. Es gelang nicht, metallierte Zwischenprodukte vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(Li):CH.Hal}$ etwa mit Benzophenon abzufangen, da sich das Halogen bei der Metallierung bzw. Anionisierung des Moleküls augenblicklich vom Kohlenstoff unter Bildung von Lithiumhalogenid ablöst.

Zur Untersuchung gelangte zunächst das Vinylbromid, das bei seiner Metallierung entweder (in Analogie zum Styrylbromid) Acetylen bilden oder (entsprechend dem Brombenzol) mit noch vorhandenem Phenyl-lithium Styrol liefern sollte:



¹⁾ Wittig u. Fuhrmann, B. **78**, 1197 [1940]; Wittig u. Merkle, B. **75**, 1496 [1942]. ²⁾ Wittig, Naturwiss. **30**, 696 [1942].

³⁾ Wittig u. Witt, B. **74**, 1480 [1941].

⁴⁾ Vergl. die nachfolgende Arbeit S. 315.