

GEORG-MARIA SCHWAB, KONRAD GOSSNER  
und HUBERT POLLE

## Über den Aufbau eines Nickel-Zinkoxyd-Mischkatalysators

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 11. Januar 1961)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Mittels Elektronen- und Röntgenbeugung wurden Nickel-Zinkoxyd-Mischkatalysatoren sowie verschieden hergestellte bzw. behandelte Nickeloxyd-Zinkoxyd-Gemische strukturell untersucht. Dabei ergaben sich u. a. zwischen den Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen ausgeprägte Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Reflexe; bei Gemischen bestimmter Vorbehandlung wurde ferner eine Aufweitung des Nickeloxyd-Gitters gefunden. Der Gefügebau der Kontakte wird mit den Versuchsergebnissen diskutiert, die Gitteraufweitung des Nickeloxys mit einer NiO—ZnO-Mischkristallbildung erklärt.

Bei der Beugung von Elektronenstrahlen ist die Wechselwirkung mit der streuenden Materie erheblich größer als bei der Röntgenbeugung; die daraus resultierende starke Streuung und geringere Eindringtiefe von Elektronenstrahlen macht diese vornehmlich zur Untersuchung von Oberflächenschichten geeignet, während die Röntgenbeugung über die „Volum“-Struktur eines Körpers Aufschluß gibt, sehr dünne Schichten aber nicht mehr erfaßt. Aus diesem Grunde erscheint bei strukturellen Untersuchungen von Kontaktkatalysatoren, bei denen Struktur und Oberflächenbeschaffenheit in gleichem Maße interessieren, eine Kombination von Röntgen- und Elektronenbeugung besonders zweckmäßig.

Seit geraumer Zeit beschäftigen wir uns mit elektronographischen Untersuchungen von Misch- bzw. Trägerkatalysatoren, d. h. mehrphasigen Kontakten, von denen angenommen wird, daß ihre eigentlich wirksame Komponente auf einem Trägermaterial sitzt, das, für sich allein inaktiv, eine wesentliche Modifizierung der Katalysatoreigenschaften bewirken kann. Bei dieser Art von Kontakten erhebt sich außer der Frage nach der Oberflächenstruktur die nach dem Gefügebau aus den einzelnen Komponenten. In den genannten Untersuchungen verschiedener Mischkontakte wollen wir auch feststellen, ob und welche Aussagen in dieser Hinsicht durch die Elektronenbeugung über die Röntgenanalyse hinaus erzielt werden können. Dabei ergaben sich bereits u. a. am Beispiel eines Nickel-Zinkoxyd-Kontaktes einige bemerkenswert erscheinende Befunde, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet werden soll.

Unsere Arbeiten begannen mit der Untersuchung eines Kontaktes (Atomverhältnis Ni : Zn = 1 : 8), an dem die katalytische Äthylenhydrierung und deren Beeinflussung durch Dotierungen des Zinkoxydträgers studiert worden war<sup>1)</sup>. Im weiteren dehnten wir unsere Untersuchungen auf andere Proben des Gemisches aus, bei denen wir die Darstellungsweise und Vorbehandlung bzw. das Mischungsverhältnis variiert hatten. Einzelheiten darüber werden bei der Beschreibung der Ergebnisse mitgeteilt.

### Experimentelle Bedingungen

**Elektronenbeugung:** Die Elektronenbeugungsuntersuchungen erfolgten mit einem TRÜB-TÄUBERSCHEN Elektronendiffraktographen KD 3. Es wurde durchweg in Transmissionsbeugung mit einem auf die Photoplatte fokussierten 50-keV-Elektronenstrahl (maximale Spannung des Gerätes; Elektronenwellenlänge  $\sim 0.055 \text{ \AA}$ ) gearbeitet. Von den einzelnen Präparaten, die durch trockenes Aufstreichen der Katalysatorpulver auf die üblichen Kollodium-Trägerfolien dargestellt wurden, kamen stets mehrere Stellen zur Aufnahme. Die Ausmessung eines Elektronenbeugungsdiagramms (EB-Diagramm) geschah, ebenfalls mehrfach von innen und außen her, mit einem Komparator. Die Auswertung erfolgte an Hand der für kleine Glanzwinkel zulässigen Form der Bragg'schen Gleichung:

$$r = \frac{L \cdot \lambda}{d}$$

$r$  = Radius des Beugungsringes  
 $L$  = Abstand Präparat-Platte  
 $\lambda$  = Elektronenwellenlänge  
 $d$  = Netzebenenabstand

Die Apparatekonstante  $L \cdot \lambda$  wurde für die benutzte Wellenlänge aus Eichmessungen mit Thalliumchlorid zu  $L \lambda = (2.665 \pm 0.0013) \times 10^{-8} \text{ cm}$  ermittelt; die Größen  $L$  ( $\sim 48 \text{ cm}$ ) und  $\lambda$  waren mit großer Präzision zu reproduzieren<sup>2)</sup>.

Die Röntgenaufnahmen (RB-Aufnahmen) wurden mit Eisen- $K_{\alpha}$ -Strahlung gemacht.

### Ergebnisse

#### 1. Ni-ZnO-Kontakt (Atomverhältnis Ni:Zn = 1:8) nach Verwendung als Katalysator

Der Kontakt wurde durch Eindampfen einer Zinknitrat-Nickelnitrat-Lösung und thermische Zersetzung des Rückstandes hergestellt. Das Oxydgemisch wurde zu Pillen gepreßt, 4 Stdn. bei  $800^{\circ}$  an der Luft gesintert und in der Katalyseapparatur dann mehrere Stunden unter Wasserstoff auf  $300^{\circ}$  erhitzt; unter diesen Bedingungen soll allein das Nickeloxyd reduziert werden. Für die Elektronenbeugung mußte der Katalysator kurzzeitig an die Luft gebracht werden. Die EB-Aufnahmen zeigten fast nur ziemlich homogene Linien des Nickeloxys (NaCl-Gitter), Reflexe des Nickels waren nicht, solche des Zinkoxys kaum festzustellen. Im Gegensatz dazu lieferte eine RB-Aufnahme erwartungsgemäß ein praktisch reines Zinkoxyddiagramm. Eine im Anschluß an die katalytischen Versuche gemachte EB-Aufnahme ergab für das NiO eine Gitterkonstante  $a = 4.202 \text{ \AA}$ , wogegen der (röntgenographisch bestimmte) Literaturwert  $a = 4.172 \text{ \AA}$  beträgt. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses wurde etwa 6 Monate später von demselben Kontakt eine Serie weiterer Aufnahmen gemacht. Tab. 1 bringt als repräsentatives Beispiel die Auswertung einer solchen Aufnahme; sie soll gleichzeitig Aufschluß über die im allgemeinen erzielte Genauigkeit geben.

<sup>1)</sup> Dissertat. G. MUTZBAUER, Univ. München 1960; Naturwissenschaften 46, 13 [1959].

<sup>2)</sup> Bezügl. Einzelheiten der Eichung und einer eingehenden Fehlerdiskussion vgl. Diplomarb. H. POLLE, Univ. München 1960.

Tab. 1. Elektronenbeugungsdiagramm eines Nickel-Zinkoxyd-Kontaktes (1 : 8)

 $L \cdot \lambda = 2.665 \times 10^{-8}$  cm;  $a$  = GitterkonstanteIntensitätsbezeichnungen: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark.  
sst = sehr stark

Linie	Intensität	$r$ (cm)	$r^2$ (cm <sup>2</sup> )	Mögliche Reflexe $hkl$ NiO kubisch	ZnO hexagon.	$\frac{r^2}{h^2 + k^2 + l^2} = \left(\frac{L\lambda}{a}\right)^2$ (in cm <sup>2</sup> für NiO)
1	ss	0.950	0.902		100	*)
2	sst	1.098	1.206	111	002, 101	0.4020
3	sst	1.272	1.618	200		0.4045
4	ss	1.380	1.900		102	*)
5	ss	1.630	2.660		110	*)
6	sst	1.802	3.247	220	103	0.4059
7	ss	1.930	3.720		112	*)
8	m	2.110	4.452	311		0.4047
9	s	2.202	4.849	222		0.4041
10	s	2.548	6.492	400		0.4057
11	ss	2.770	7.670	331		*)
12	m	2.847	8.106	420		0.4053
13	s	3.120	9.734	422		0.4056
14	ss	3.308	10.943	511		0.4053
15	ss	3.600	12.960	440		0.4050
16	ss	3.822	14.608	442		0.4058

Mittelwert: 0.4053  
 $a_{\text{NiO}} = 4.186 \text{ \AA}$ 

\*) Linie nicht genau ausmeßbar.

Insgesamt ergaben sich dabei folgende Gitterkonstantenwerte für das NiO:

$$\begin{array}{r}
 4.186 \text{ \AA} \\
 4.192 \\
 4.195 \\
 4.191 \\
 4.189 \\
 \hline
 a = 4.191 \pm 0.004 \text{ \AA}
 \end{array}$$

Die Gitterkonstantenerhöhung liegt also erheblich über der Fehlergrenze; selbst der Unterschied der Beträge für den frischen (4.202 Å) und den gelagerten (4.191 Å) Kontakt scheint kein Meßfehler zu sein, wie weitere Befunde zeigen werden.

## II. Verschiedene Herstellungsstufen des Kontaktes

In den folgenden Versuchen sollte festgestellt werden, welcher Prozeß die obigen Erscheinungen hervorrief; zu diesem Zweck wurden die einzelnen Zwischenstufen der Kontakt-herstellung strukturell untersucht.

### 1. Oxydgemisch nach der thermischen Zersetzung der Nitrate:

Die *EB-Aufnahmen* ergaben ziemlich breite NiO-Linien; schwache, aber scharfe ZnO-Linien waren ebenfalls vorhanden. Gitterkonstante des NiO:  $a = 4.196 \pm 0.005 \text{ \AA}$  (Mittelwert aus 5 Aufnahmen eines 6 Monate alten Präparates). Die Gitteraufweitung erfolgte also schon bei der Zersetzung des Nitratgemisches.

*RB-Aufnahme:* breite, diffuse ZnO-Linien.

### 2. Gesintertes Oxydgemisch (4 Std. in Luft bei 800° C):

Die *EB-Aufnahmen* lieferten bereits vollständig das Bild des im Abschnitt I beschriebenen Kontaktes: Es traten praktisch nur stets scharfe, teilweise in statistisch verteilte Punkte aufgelöste NiO-Linien auf. Gitterkonstante des NiO: 4.205 Å (frisches Präparat) bzw.

$4.191 \pm 0.004 \text{ \AA}$  (5 Aufnahmen; gelagertes Präparat). Ein in Achatschale zerriebenes Präparat lieferte das Bild des ungesinterten (Abschn. II/1), erneute Sinterung wieder nur NiO.

*RB-Aufnahme:* starke ZnO-Linien, einige sehr schwache NiO-Reflexe.

3. *Kontakt nach Reduktion und Katalyse:* Die reduzierte Substanz wurde möglichst schnell für die Elektronenbeugung präpariert; nach Entnahme aus der Wasserstoffatmosphäre dauerte es etwa  $1/4$  Stde., bis der Kontakt präpariert, in die Beugungskammer gebracht und der Diffraktograph unter  $10^{-4}$  Torr evakuiert war. Es ergab sich keine Änderung gegenüber dem gesinterten Präparat (Abschn. II/2). Gitterkonstante des NiO =  $4.193 \pm 0.004 \text{ \AA}$  (5 Aufnahmen; gelagertes Präparat).

### III. Präparate mit anderen Mischungsverhältnissen bzw. Herstellungsweisen

1. *NiO:ZnO = 1:12 bzw. 1:16 (Darstellung wie oben):* Nach der thermischen Zersetzung war sowohl im EB- wie im RB-Diagramm vornehmlich ZnO nachzuweisen; NiO war gerade noch feststellbar. Nach der Sinterung erhielt man im EB-Diagramm nur schwache, verwaschene NiO-Linien. Die RB-Aufnahme ergab nur ZnO.

2. *Mechanisches Gemisch NiO:ZnO = 1:8:* Die Komponenten aus der thermischen Zersetzung der einzelnen Nitrate wurden in einer Achatreibschale innig vermischt. Die *EB-Aufnahmen* zeigten kräftige, homogene NiO-Linien, kaum ZnO-Linien. NiO-Gitterkonstante:  $4.171 \pm 0.004 \text{ \AA}$  (5 Aufnahmen), entspr. der Literatur.

*Gesintertes Gemisch:* Die EB-Aufnahmen zeigten wieder nur NiO-Linien; Gitterkonstante des NiO:  $4.201 \pm 0.004 \text{ \AA}$  (5 Aufnahmen, frisches Präparat), in Übereinstimmung mit entsprechenden Werten des Kontaktes.

3. *NiO:ZnO = 1:8 aus Carbonaten (8 stündige Zersetzung einer Mischung der Carbonate im Vakuum bei  $300^\circ$ ):* *EB-Aufnahmen:* Scharfe ZnO-Linien, NiO-Linien waren schwach zu sehen. Nach Sinterung bei  $800^\circ$  erhielt man kein geordnetes Diagramm mehr.

Die *RB-Aufnahmen* zeigten diffuse, nach Sinterung scharfe Linien des ZnO (+ NiO).

### IV. Einzelkomponenten (aus zersetzten Nitraten)

1. *Zinkoxyd:* Sowohl vor wie nach einer Sinterung erhielt man kein geordnetes EB-Diagramm. Dagegen lieferte ZnO aus Carbonat vor einer Sinterung ein ausgezeichnetes Diagramm.

2. *Nickeloxyd (aus Nitrat oder Carbonat)* ergab ausgezeichnete EB-Diagramme. Gitterkonstante:  $4.171 \pm 0.004 \text{ \AA}$  (5 Aufn.) für ungesintertes,  $4.172 \pm 0.004 \text{ \AA}$  (5 Aufn.) für gesintertes Oxyd, in bester Übereinstimmung mit dem Literaturwert.

### V. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die wesentlichen Ergebnisse aus den Gitterkonstantenbestimmungen sowie die Farbe der verschiedenen Proben zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Farbe von NiO-ZnO-Kontakten und Gitterkonstanten (in  $\text{\AA}$ ) ihrer NiO-Komponenten

Behandlung	ZnO	NiO	NiO/ZnO = 1 : 8 mechan. Gemisch	NiO/ZnO = 1 : 8 gemeinsam aus Ni- traten dargestellt
ungesintert	—	schwarz 4.171	dunkel beige 4.171	grauschwarz 4.196
gesintert	—	graugrün 4.172	gelbgrün (grau) 4.201	gelbgrün (grau) 4.191 (frisch: 4.205)
nach Verwendung als Katalysator	—	—	—	gelbgrün (grau) 4.192 (frisch: 4.202)

## DISKUSSION

## I.

Als wesentliche Ergebnisse unserer Untersuchungen finden wir:

1. Der Ni–ZnO-Kontakt lieferte ein RB-Diagramm, das erwartungsgemäß vorwiegend die Reflexe des Zinkoxyds zeigte; in der EB-Untersuchung dagegen waren fast nur die Reflexe des in viel geringerem Anteil vorhandenen Nickeloxyds zu finden.

2. Die EB-Diagramme der Oxydgemische zeigten eine Gitteraufweitung des NiO an, die bereits nach der thermischen Zersetzung der gemeinsam eingedampften Nitrate vorlag. Für die Gitterkonstante des reinen NiO sowie diejenige eines mechanischen Gemisches wurde der Literaturwert gefunden.

2a. Die Gitteraufweitung ging bei längerer Lagerung des Präparates anscheinend etwas zurück.

3. In keiner Probe des reduzierten Kontaktes (Ni–ZnO) konnte, selbst nach nur sehr kurzer Berührung mit der Luft, noch metallisches Nickel nachgewiesen werden.

## II.

a) Bezüglich einer Deutung der besonderen Intensitätsverhältnisse in den EB-Befunden kann wegen der Resultate beim reinen Zinkoxyd sowie bei der Röntgenbeugung ausgeschlossen werden, daß das Fehlen von ZnO-Reflexen von einer amorphen Struktur dieser Komponente oder von etwa vorhandenen amorphen Oberflächenhydraten herrührt. Die Besonderheiten der EB-Diagramme lassen sich dagegen ziemlich zwanglos als Folge einer speziellen Gefügestruktur in Verbindung mit Teilchengrößeneffekten verstehen. Nach S. YAMAGUCHI<sup>3)</sup> sowie S. G. ELLIS<sup>4)</sup> liefert eine Substanz (bestehend aus Atomen mittlerer Ordnungszahl) — abgesehen von der Möglichkeit einer KIKUCHI-Beugung — mit 50-keV-Elektronen nur bis zu einer maximalen Durchstrahlungsdicke von etwa 2000 Å wahrnehmbare Interferenzen; sind die Teilchen größer, so tragen nur die Randbezirke der Körner zur Erzeugung des Beugungsbildes bei. Die Anzahl der registrierten Reflexe wird hierbei außerdem mit zunehmender Teilchengröße abnehmen und ein homogener Beugungsring eines Pulverdiagrammes mehr und mehr in Einzelreflexe aufgelöst werden, da für eine Kristallitlage zur Bragg'schen Bedingung noch die der Durchstrahlbarkeit hinzukommt.

b) Danach lassen sich unsere Intensitätsbefunde aus folgenden Annahmen erklären: 1. Die Gemische bestehen aus kleinen Nickeloxydteilchen und größeren, nur teilweise durchstrahlbaren Zinkoxydkörnern. 2. Die Oberflächen der Zinkoxydkörner sind weitgehend mit Nickeloxyd bedeckt.

Die erste Annahme wird durch andere Untersuchungsbefunde der reinen Komponenten gestützt. So wurde z. B. eine erheblich größere Sedimentationsgeschwindigkeit bei Suspensionen von Zinkoxydproben als bei solchen des Nickeloxyds konstatiert. Außerdem ergaben Oberflächenmessungen der aus Nitraten gewonnenen Oxyde für das NiO eine BET-Oberfläche von 44 m<sup>2</sup>/g, für das ZnO dagegen 0.36 m<sup>2</sup>/g; für würfelförmige Teilchen errechnen sich daraus mittlere Teilchengrößen (Kantenlängen) von  $2 \times 10^{-6}$  cm (NiO) und  $3 \times 10^{-4}$  cm (ZnO). Die Frage, ob das Fehlen der ZnO-

<sup>3)</sup> J. appl. Physics 25, 811 [1954].

<sup>4)</sup> Physic. Rev. 87, 970 [1952]; J. appl. Physics 23, 1024 [1952].

Reflexe schon allein durch die Teilchengrößen bedingt ist oder ob darüber hinaus die Zinkoxydkörner von Nickeloxyd bedeckt sind, ließe sich nach unserer Ansicht mit der Elektronenbeugung allein nicht sicher beantworten. S. YAMAGUCHI<sup>5)</sup> schließt zwar für einen Cu-NiO-Mischkontakt auf Grund von Intensitätsverschiebungen der Komponentenreflexe bei Variation der Wellenlänge, d. h. Härte des Elektronenstrahls auf eine derartige Umhüllung; ähnliche Verschiebungen müßten aber wohl auch bei einem Nebeneinander verschieden großer Teilchen auftreten. Für eine Umhüllung der Zinkoxydkörner spricht aber immerhin die öfters berichtete Beobachtung, daß kleine Partikeln sich bevorzugt an große anlagern sollen. Ferner ist anzunehmen, daß bei den vorliegenden Mischungsverhältnissen beim Eindampfen der Nitratmischung zunächst vorwiegend das im Überschuß vorhandene Zinksalz abgeschieden wird, auf dem sich dann ein Gemisch beider Salze niederschlägt; die weiter unten besprochene Gitteraufweitung des NiO wäre überdies ohne einen sehr engen Kontakt der beiden Komponenten, namentlich für den Fall des gesinterten mechanischen Gemisches, kaum zu verstehen.

c) Bei den Oxydgemischen aus Carbonaten bestanden beide Komponenten aus sehr kleinen Teilchen (BET-Oberfläche: 68 m<sup>2</sup>/g; abgeschätzte Teilchengröße: 10<sup>-6</sup> cm); das erklärt das Auftreten eines gut sichtbaren ZnO-Diagramms bei der Elektronenbeugung dieser Proben.

### III.

a) Hinsichtlich der Gitteraufweitung des Nickeloxys der Mischkontakte können Teilchengrößeneffekte und spezifische Oberflächengitterkonstanten als Ursachen ausgeschlossen werden, da für reines NiO stets der Literaturwert gefunden wurde. Es dürfte hier vielmehr ein Einbau von den gegenüber den Ni<sup>2+</sup>-Ionen etwas größeren Zn<sup>2+</sup>-Ionen in das Nickeloxydgitter vorliegen. Die Existenz derartiger Mischkristalle wies röntgenographisch schon R. RIGAMONTI<sup>6)</sup> nach, der dabei eine lineare Zunahme der Gitterkonstante des Nickeloxys bis zu einem Sättigungswert bei einem Zinkoxydgehalt von ca. 30 Mol% fand. Die Gitterkonstantenwerte unserer frischen Präparate (4.202 Å) stimmen fast genau mit diesem Sättigungswert (4.202 Å bis 4.205 Å) überein.

b) Eine Diskussion der Divergenzen in den Gitteraufweitungswerten frischer und gelagerter Kontakte halten wir wegen der Geringfügigkeit ihrer Beträge hier nicht für zweckmäßig, wengleich die Regelmäßigkeit der Befunde auf einen realen Effekt hindeutet. Eine Änderung des Sauerstoffgehaltes kann jedenfalls nicht die Ursache sein, da wir beim reinen Nickeloxyd keine Gitterkonstantenunterschiede zwischen der sauerstoffreichen (schwarzen) und der sauerstoffärmeren (graugrünen) Form fanden.

### IV.

Wir gewinnen schließlich folgendes Bild von den Ni-ZnO-Mischkontakten: Größere Zinkoxydkörner<sup>7)</sup> sind von feineren, mit Zinkoxyd gesättigten Nickeloxydteilchen bedeckt.

<sup>5)</sup> J. chem. Physics 27, 1114 [1957].

<sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 67, 474 [1946].

<sup>7)</sup> Von einer näheren Untersuchung des Zinkoxydanteils der Proben wurde wegen der geringen Zahl und der Schwäche der meisten ZnO-Reflexe in den EB-Diagrammen abgesehen.

Besonders bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß bereits bei der gemeinsamen Fällung und Calzinierung der Nitrats bei ziemlich milden Bedingungen ( $400^{\circ}\text{C}$ , abschließend einige Minuten bei  $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ), wie vor allem bei einer verhältnismäßig kurzen Temperung (4 Stdn. bei  $800^{\circ}\text{C}$ ) eines mechanischen Gemisches eine Mischkristallbildung bis zur Sättigung eintritt. Dieser Befund ist vielleicht als Beitrag zu den Fragen des Chemismus der Festkörpergemische und der Mischfällungen erwähnenswert.

#### V.

Es erhebt sich noch die Frage nach der Struktur des reduzierten Katalysators. Wird im Mischkristallanteil allein das Nickeloxyd reduziert oder auch das enthaltene Zinkoxyd, etwa unter Bildung der  $\alpha$ -Phase einer Ni-Zn-Legierung? Letztere Annahme ist durchaus zu diskutieren: Das System Ni-Zn besitzt eine  $\alpha$ -Mischkristallphase, deren Bereich sich nahezu mit dem der Oxydmischkristalle deckt (30–35 Atom % Zn); auch deuten ähnliche Befunde bei anderen Mischkontakten in dieselbe Richtung. Besondere Verhältnisse bei der Reduktion von Oxydgemischen haben im übrigen schon G.-M. SCHWAB und H. NAKAMURA<sup>8)</sup> bei der Wasserstoffbehandlung von Nickeloxyd-Molybdänoxyd-Gemischen gefunden.

Sollte bei dem hier untersuchten Kontakt tatsächlich eine Legierungsbildung vorliegen, so handelte es sich natürlich nicht mehr um einen Nickel- sondern um einen Legierungskatalysator. Die gefundenen Dotierungseffekte des Zinkoxydträgers<sup>1)</sup> würde dies allerdings wohl nicht berühren, da die sehr geringen Dotierungen (0.5%  $\text{Li}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) ihren Einfluß kaum als Legierungsbestandteil, sondern nur über eine Veränderung der elektronischen Struktur des Trägers geltend machen können.

Aus dem Gesagten ergibt sich schließlich, daß bei Misch- bzw. Trägerkontakten mit nicht im voraus übersehbaren Besonderheiten und mit Modifikationen der normalen Verhältnisse gerechnet werden muß.

Bei der Aufnahme der Elektronenbeugungsdiagramme hat Frl. M. BATA mitgearbeitet; die BET-Messungen bzw. einen Teil der Röntgenaufnahmen besorgten die Herren R. v. AMMON und E. KALDIS unseres Institutes. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir bestens für die Überlassung des Elektronendiffraktographen sowie Sachbeihilfen. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE haben wir ebenfalls zu danken.

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 41, 189 [1938].