

Mitteilung aus der anorganischen Abteilung des Allgemeinen Chemischen  
Laboratoriums und dem Technologisch-chemischen Institut der  
Universität Göttingen

## Die Hydrierungsaktivität von Nickel–Kupfer- Mischkatalysatoren

[Katalytische Untersuchungen an Legierungen, VII<sup>1)</sup>]

Von G. Rienäcker und R. Burmann

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1941)

### I. Einleitung

Im Rahmen einer Arbeitsreihe über die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren stellten wir uns die Aufgabe, systematisch Kenntnisse der katalytischen Eigenschaften ausgewählter Modell-Mischkatalysatoren zu erlangen und Zusammenhänge zwischen ihrer Wirkung und ihrer Konstitution im chemischen wie im physikalischen Sinne zu finden. Von vornherein war es klar, daß nicht damit begonnen werden konnte, technisch wichtige Mischkatalysatoren trotz ihrer großen Bedeutung zu untersuchen, da diese Kontakte (häufig komplizierte Mischungen oxydischer Natur) chemisch und physikalisch zu unübersichtlich sind. Als einfache Modelle wurden binäre Legierungen auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht, da es schien, daß wir über deren Aufbau und über die Bindungsverhältnisse der Partner in ihnen ausreichende Kenntnisse besitzen. Doch lehrte das Studium der Katalyse mit für einfach gehaltenen metallischen Mischkrystallen (Ag–Au<sup>2)</sup>, Cu–Au<sup>2)</sup>,

---

<sup>1)</sup> Mitteilung VI: G. Rienäcker u. R. Burmann, Z. Metallk. 32, 242 (1940).

<sup>2)</sup> G. Rienäcker, Z. anorg. allg. Chem. 227, 353 (1936).

Cu–Pd<sup>1)</sup>, Cu–Pt<sup>2)</sup>, Cu–Ni<sup>3)</sup>, daß die katalytischen Eigenschaften dieser Legierungen zwar sehr charakteristisch und recht bemerkenswert sind, daß sie aber doch mit dem Bau der Legierungen und der darin enthaltenen Atome noch nicht in einen klaren Zusammenhang gebracht werden können. Das liegt im wesentlichen daran, daß die Kenntnisse über den inneren Bau der Metalle und Legierungen noch zu gering sind. Durch diese oberflächenchemischen Untersuchungen der Legierungen werden aber andererseits gerade Hinweise auf Änderungen oder Anomalien der inneren chemischen Konstitution der betreffenden Systeme gegeben, die der Konstitutionslehre der Metalle mit ihren bisherigen Methoden nicht zugänglich gewesen sind<sup>4)</sup>.

Wenn also auch vom Standpunkt des Studiums der Mischkatalyse die Möglichkeit des letzten Verständnisses und der letzten Deutung noch fehlt, so besitzt doch vielleicht die Beschreibung der experimentell gefundenen katalytischen Eigenschaften einfacher Modellsysteme in engerem Rahmen einen gewissen Wert. Sie erlaubt in einzelnen Fällen einen Einblick in die Wirkungsweise der untersuchten Katalysatoren und führt zu der auf dem Gebiet der Katalyse nur sehr seltenen Möglichkeit von Voraussagen, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind.

## II. Fragestellung

1. Im Rahmen der erwähnten Untersuchungen war die Äthylenhydrierung an Kupfer–Nickel-Legierungen studiert worden<sup>5)</sup>. Die Messungen an den kompakten, in Form ausgeglühter Bleche benutzten Legierungen (Mischkristallen) hatte

<sup>1)</sup> G. Rienäcker, G. Wessing u. G. Trautmann, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 252 (1938); G. Rienäcker u. E. Müller, unveröffentlichte Versuche.

<sup>2)</sup> G. Rienäcker u. H. Hildebrandt, G. Rienäcker u. R. Burmann, unveröffentlichte Versuche.

<sup>3)</sup> G. Rienäcker u. E. A. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 302 (1939); G. Rienäcker u. H. Bade, unveröffentlichte Versuche.

<sup>4)</sup> G. Rienäcker, Metallwirtschaft **16**, 633 (1937); G. Rienäcker u. R. Burmann, Z. Metallk. **32**, 242 (1940); G. Rienäcker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 369 (1940).

<sup>5)</sup> G. Rienäcker u. E. A. Bommer, a. a. O.

ergeben, daß die katalytische Wirksamkeit des Nickels und der Legierungen bis herab zu 19,8 Atom-% Ni fast völlig gleich ist (vgl. Abb. 1). Nickel ist aktiv, und die hohe Aktivität bleibt auch bis zu dem angegebenen Nickelgehalt fast unvermindert erhalten. Kupfer und die Legierungen bis zu 19,2 Atom-% Ni sind dagegen unter den gleichen Bedingungen sehr wenig aktiv, der Wirksamkeitssprung zwischen 19,2 und 19,8 Atom-% Ni beträgt fast 2 Zehnerpotenzen. Dieser Sprung fällt bemerkens-

wertigerweise zusammen mit der Farbänderung der Legierungen; von 0 bis rund 19% Ni sind sie rot, kupferfarben, über 20% Ni besitzen sie die weiße Farbe des Nickels. Das katalytische Verhalten wie die Farbänderung sind heute aus dem Aufbau der Legierungen noch nicht zu erklären. Wir haben also im Gebiet zwischen 100 und 19,8 Atom-% Ni ein ausgesprochenes Übersteigern der Additivität der Wirkung, eine Verstärkung vor uns. Wegen des bemerkenswerten Verlaufes der Aktivitätskurve erscheint es von Interesse, festzustellen, ob diese Katalysatoren sich auch anderen Substraten gegenüber ähnlich verhalten; es ist also die nächstliegende Aufgabe, die Hydrierungsaktivität von Ni-Cu-Mischkontakten an anderen Reaktionen zu prüfen, um festzustellen, ob das gefundene Verhalten eine allgemeinere Eigenschaft dieser Katalysatoren zu sein scheint. In dieser Absicht wurde die Hydrierung der Zimtsäure untersucht, worüber in dieser Arbeit berichtet wird.

2. Eine eingehendere kinetische Untersuchung der beschriebenen Äthylenhydrierung hat gezeigt, daß der Mechanismus

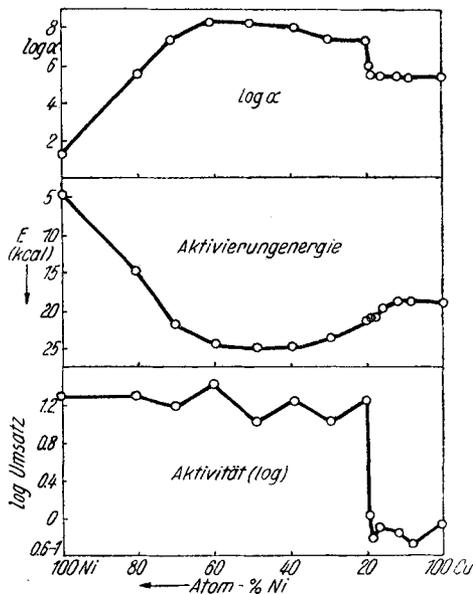


Abb. 1. Die Wirksamkeit von Ni-Cu-Katalysatoren bei der Äthylenhydrierung

der gefundenen Verstärkung ziemlich verwickelt ist. Schon früher<sup>1)</sup> haben wir im Anschluß an Schwab und Schultes<sup>2)</sup> versucht, zur Beschreibung der gefundenen katalytischen Erscheinungen neben der Aktivität die Aktivierungsenergie zu benutzen. Sicher ist die Aktivierungsenergie in der heterogenen Katalyse eine oft recht unübersichtliche und zusammengesetzte Größe, doch spiegelt sich in ihr die energetische Wechselwirkung zwischen Katalysator und den sorbierten Substratmolekeln wider, die im Rahmen des Reaktionsgeschehens sicher von entscheidender Bedeutung ist. So lange wir keine bessere Möglichkeit haben, müssen wir die energetische Qualität eines Katalysators durch seine Aktivierungsenergie kennzeichnen, und zwar entspricht einem kleinen Werte der Aktivierungsenergie ein Katalysator hoher Qualität, einem großen Werte ein Katalysator geringer Qualität. Die (scheinbaren) Aktivierungsenergien der Äthylenhydrierung an Nickel-Kupfer-Katalysatoren zeigt ebenfalls Abb. 1, und zwar sind aus dem eben erwähnten Grunde die Aktivierungsenergien auf der Ordinate in umgekehrter Reihenfolge aufgetragen.

Zur Ergänzung der Beschreibung der Katalysatorreihe kann man nun nach der Arrheniusschen Gleichung

$$\log A = \frac{-E}{2,3 \cdot R T} + \log \alpha$$

noch die relative Zahl der „aktiven Stellen“  $\log \alpha$  des Katalysators berechnen, der Gang dieser Größe findet sich ebenfalls in Abb. 1.

Es ergibt sich jetzt folgendes schematische Bild der Verstärkungswirkung:

a) Nickel und die nickelreichen Legierungen katalysieren gut (hohe Aktivität); die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktion mit sehr kleiner Aktivierungsenergie verläuft. Diese Katalysatoren besitzen zwar sehr wenige „aktive Bezirke“ ( $\log \alpha$  klein), die aber, energetisch gesehen, von hoher Qualität sind.

b) Die gleich hohe Reaktionsgeschwindigkeit an den Legierungen mit etwa 70 bis 20 Atom-% Ni ist dagegen zurück-

<sup>1)</sup> G. Rienäcker, Z. anorg. allg. Chem. 227, 353 (1936).

<sup>2)</sup> G.-M. Schwab u. H. Schultes, Z. physik. Chem. Abt. B, 9, 265 (1930).

zuführen auf eine vergleichsweise hohe Zahl von „aktiven Stellen“ ( $\log \alpha$  groß), die aber energetisch nicht besonders wirksam sind (hohe Aktivierungsenergie).

Es ist nun bekannt, daß der Zusatz von Trägermaterial in vielen Fällen die Aktivität von Katalysatoren wesentlich verbessert. Diese Verstärkungswirkung durch Träger wird allgemein zurückgeführt auf eine Erhöhung der aktiven Oberfläche, also der Zahl der „wirksamen Bezirke“ des betreffenden Katalysators. Wir haben seinerzeit sofort gefolgert, daß, falls die oben gegebene schematische Beschreibung des Verstärkungsmechanismus den wirklichen Verhältnissen einigermaßen entspricht, reines Nickel und die nickelreichen Katalysatoren sich gut durch Trägersubstanzen verstärken lassen müßten, die Katalysatoren mit 70 bis 20 Atom-% Nickel dagegen vermutlich nicht oder nur sehr wenig. Die erstere Katalysatorgruppe besitzt ja im kompakten Zustande eine geringere Zahl von hochwertigen aktiven Zentren, die also durch Trägerstoffe wesentlich erhöht werden könnte; die zweite Gruppe hingegen, deren Wirksamkeit auf das Vorhandensein vieler, aber qualitativ schlechter aktiver Bezirke zurückgeführt worden war, müßte dementsprechend nicht wesentlich verbesserungsfähig sein. Dies ist zwar nur eine recht grobe Arbeitshypothese, die aber immerhin zur Prüfung durch das Experiment anregt.

Im folgenden wird berichtet über die Ergebnisse der experimentellen Bearbeitung dieser Fragen am Beispiel der Hydrierung der Zimtsäure an Kupfer-Nickel-Katalysatoren ohne Träger und mit Zusatz von Kieselgur als Trägermaterial.

### III. Katalysatoren

1. Herstellung der Katalysatoren. Zur Hydrierung von gelösten Stoffen sind bekanntlich pulverförmige Katalysatoren am besten geeignet. Allerdings sind dann Aussagen über die Korngröße und Oberflächenentwicklung wesentlich schwieriger. Jedoch zeigt die Erfahrung, daß es gelingt, zu einigermaßen reproduzierbaren Korngrößen und damit auch katalytischen Aktivitäten zu kommen, wenn man die Herstellung der Katalysatoren unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen vornimmt.

Wir stellten die Katalysatoren durch Eintropfen reiner Nickel- bzw. Kupfernitratlösungen bekannten Gehaltes oder ihrer Mischungen in überschüssige Natriumcarbonatlösung dar; die entstandenen Carbonate wurden getrocknet und dann im Wasserstoffstrom reduziert. Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren fällten wir die Carbonate in einer Suspension von feinpulvriger, reiner Kieselgur aus, und zwar stets im Mengenverhältnis 10 Gewichts-% Metall + 90% Kieselgur.

Beispielsweise wurde ein Trägerkatalysator mit 50 Atom-% Cu und 50 Atom-% Ni folgendermaßen dargestellt: In eine Mischung von 20 ccm 2 m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, 80 ccm H<sub>2</sub>O und 5,3 g Kieselgur ließ man unter elektrischer Rührung (konstante Drehzahl) eine Mischung von 5 ccm 1 m-Nickelnitrat und 5 ccm 1 m-Kupfernitratlösung mit konstanter Tropfengeschwindigkeit einlaufen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde gut zerrieben und im Supremaxrohr in reinem Wasserstoff bei 300° reduziert. Der Wasserstoff war durch alkalische Permanganatlösung, Plumbitlösung und durch ein Rohr mit kalter (-78°), zuvor i. V. ausgeglühter Aktivkohle gereinigt worden, Gummiverbindungen waren an der Reduktionsapparatur vermieden. Da die so erhaltenen Katalysatoren luftempfindlich waren, mußten sie unter Wasserstoff in das Hydriergefäß gebracht werden (vgl. S. 102).

Katalysatoren, die bei wesentlich höheren Temperaturen als 300° reduziert worden waren, zeigten eine beträchtlich geringere Aktivität, z. B. ein Trägerkatalysator aus reinem Nickel:

Reduktionstemperatur (°C) . . . . .	300	450	600
Hydrierungsaktivität . . . . .	3,00	2,77	0,13

2. Röntgenographische Untersuchung. Aus der Art der Herstellung ist schon anzunehmen, daß Cu-Ni-Mischkatalysatoren mit oder ohne Träger wirklich atomar gemischt sind, daß sich also Mischkristalle gebildet haben. Daß diese Annahme zutrifft, konnte durch röntgenographische Untersuchung der Katalysatoren bestätigt werden<sup>1)</sup>.

Proben der reduzierten Katalysatoren, die unter Wasserstoff in dünnwandige Glascapillaren (sogen. „Markröhrchen“) eingefüllt und abgeschmolzen worden waren, wurden in einer Debye-Scherrer-Kamera von 57,3 mm Durchmesser unter

<sup>1)</sup> Bei ganz ähnlich hergestellten Cu-Ni-Fällungskatalysatoren konnten G.-M. Schwab u. W. Brennecke [Z. physik. Chem. Abt. B 24, 393 (1934)] auch das Vorliegen homogener Mischkristalle nachweisen.

Verwendung von gefilterter Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung aufgenommen. Das Röntgenbild eines Mischkatalysators ohne Träger von der Zusammensetzung 50 Atom-% Ni und 50 Atom-% Cu zeigte schon qualitativ, daß ein homogener Mischkristall vorlag (Abb. 2, b).

Die Auswertung ergab folgende Gitterkonstanten:

Zusammensetzung	Å (gef.)	Å (theor.)
100 Ni . . . . .	3,52	3,52
50 Ni, 50 Cu . . . . .	3,57	3,565
100 Cu . . . . .	3,61	3,61

Hingegen erhält man keine homogene Mischung, wenn man die reinen getrockneten Carbonate der beiden Metalle

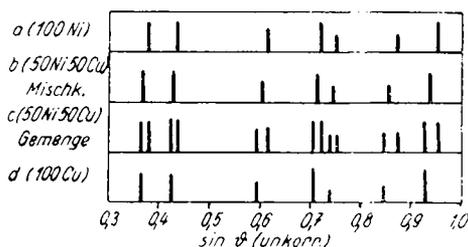


Abb. 2. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Ni-Cu-Katalysatoren ohne Trägerzusatz

sehr innig vermengt (elektrische Reibmaschine) und dies so entstandene Gemenge bei 300° reduziert. Die Röntgenaufnahme eines solchen Gemenges mit 50 Atom-% Ni und 50 Cu ist in Abb. 2 unter c schematisch wiedergegeben, sie zeigt die unveränderten Cu- und Ni-Linien nebeneinander.

#### IV. Meßmethodik und Ausführung der Versuche

1. Substrat und Apparatur. Wir hydrierten eine Lösung von Zimtsäure (Kahlbaum, reinst, zur Reinigung nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert), und zwar jeweils 50 ccm m/20-Zimtsäurelösung in einer 50%igen alkoholischen Lösung. Der theoretische Wasserstoffverbrauch betrug demnach 2,5 Millimole = 56 ccm (0°, 760 mm).

Die Hydrierung geschah in einer Schüttelente von 200 ccm Volumen, die durch einen Elektromotor mit konstanter Frequenz bewegt wurde; zur Messung des Wasserstoffverbrauchs diente die laboratoriumsübliche Anordnung. Der Wasserstoff-

verbrauch wurde in bestimmten Zeitabständen abgelesen. Die „Aktivität“  $A$  ist dann gegeben durch:

$$A = \frac{\text{Wasserstoffverbrauch (ccm)}}{\text{Minute} \cdot \text{g Katalysator}}$$

Zur Hydrierung benutzten wir jeweils etwa 1–2 g Katalysator, so daß bei einer Aktivität von  $A = 1$  die Reaktion in

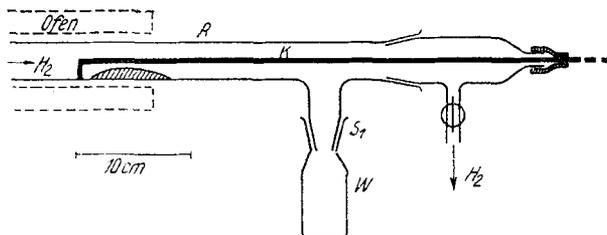


Abb. 3. Abfüllen der Katalysatoren in das Wäageglas

rund 60–30 Minuten beendet war. Die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Zeit verlief linear.

Mit Katalysatoren der gleichen Zusammensetzung wurden mehrere Parallelversuche ausgeführt, die befriedigend übereinstimmten.

2. Beschickung des Schüttelgefäßes unter Luftabschluß. Wegen der erwähnten Luftempfindlichkeit der Katalysatoren ging die Beschickung der Schüttelente mit gewogenen Katalysatormengen folgendermaßen vor sich (vgl. Abb. 3 und 4). Zum Abfüllen des Katalysators trug das Reduktionsrohr  $R$  einen Ansatz  $S_1$ , an den entweder zur direkten Beschickung des Hydriergefäßes dessen Schliff  $S_2$  angesetzt werden

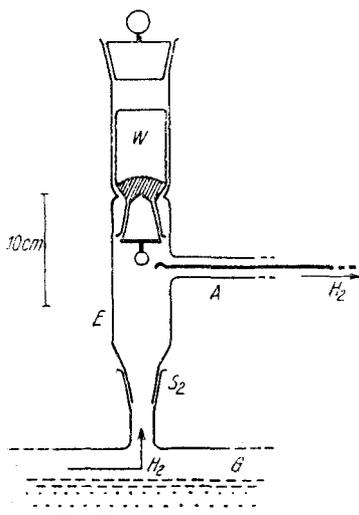


Abb. 4. Beschickung des Hydriergefäßes mit dem Katalysator

konnte oder der Schliff eines Wäageglases  $W$ . Im allgemeinen überführte man im Wasserstoffstrom geeignete Mengen des

Katalysators mittels des Glasschiebers *K* in das vorher mit Wasserstoff gefüllte Wägegglas, das im starken Wasserstoffstrom verschlossen und dann gewogen wurde. Zur Entleerung wurde das verschlossene Wägegglas in den Einfüllaufsatz *E* gebracht, ein Wulst fixierte es in der richtigen Lage. Der Einfüllaufsatz wurde auf das mit Zimtsäurelösung beschickte Schüttelgefäß *G* gesetzt; nach gründlichem Durchspülen mit Wasserstoff, der durch *A* entwich, öffnete man mit einem durch *A* eingeführten Haken das Wägegglas, worauf der Katalysator in das Hydriergefäß fiel. Nach Abnahme von *E* und Verschließen des Schüttelgefäßes bei *S*<sub>2</sub> konnte die Hydrierung beginnen.

Zur Füllung der Glascapillaren für die Röntgenaufnahmen wurde an *S*<sub>1</sub> ein Schliff gesetzt, der verjüngte Ansatzrohre mit den angekitteten Glascapillaren trug. Nach Füllung der Capillaren mit den Metallpulvern in einer Wasserstoffatmosphäre wurden sie abgeschmolzen.

### V. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind zusammenfassend dargestellt in Tab. 1 und Abb. 5. In der 2. und 3. Spalte der Tab. 1 und in der

Tabelle 1

Aktivitäten von Ni-Cu-Katalysatoren ohne Trägerzusatz und mit Kieselgur als Träger (90 Gew.-% Kieselgur) bei der Zimtsäurehydrierung

Katalysator (Atom-%)	Aktivität (ccm H <sub>2</sub> /Min. bei 20° C)		
	Ohne Träger pro g Katalysator	Mit Träger pro g Katalysator	Mit Träger pro g Metallinhalt des Katalysators
100 Ni	2,4	2,75	27,5
95 Ni		2,2	22
90 Ni		1,6	16
85 Ni	2,1		
80 Ni		1,3	13
70 Ni	2,0	0,9	9
60 Ni	3,0	0,1	1
50 Ni	2,7	0,2	2
40 Ni	2,1	0,03	0,3
30 Ni	1,0	0,00	0,0
25 Ni	0,3	0,00	0,0
24 Ni	0,08	0,00	0,0
20 Ni	0,06	0,00	0,0
10 Ni	0,00	0,00	0,0
100 Cu	0,00	0,00	0,0

Abb. 5 sind die tatsächlichen Aktivitäten, bezogen auf je 1 g des betreffenden Katalysators, angegeben, während die Werte der letzten Spalte auf den Metallinhalt der Trägerkatalysatoren umgerechnet sind.

Als gut aktiv sind unter unseren Versuchsbedingungen Katalysatoren mit einer Aktivität von mindestens 1 pro 1g Katalysator anzusprechen.

Die Ergebnisse zeigen also folgendes:

1. Nickel-Kupfer-Katalysatoren ohne Träger sind aktiv bis etwa herab zu 40 bis 30 Atom-% Nickel. Das

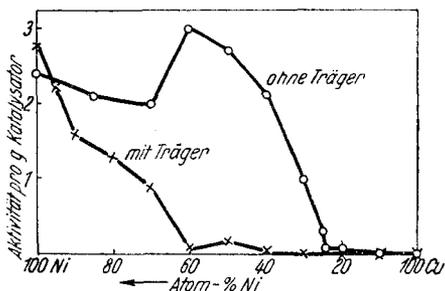


Abb. 5. Die Aktivität von Ni-Cu-Katalysatoren bei der Zimtsäurehydrierung

Maximum der Aktivitätswerte bei rund 60% Ni halten wir für real<sup>1)</sup>, wir haben an Katalysatoren dieser Zusammensetzung vereinzelt Werte bis zu 4,0 gemessen. Die gute Wirksamkeit des Nickels bleibt also beim Zumischen von Kupfer mindestens erhalten und wird zum Teil sogar noch übertroffen bis herab zu Gehalten von 40%, in etwas verminderter Weise ist sie auch noch bei 30% Ni vorhanden, erst dann wird durch Verdünnung mit dem inaktiven Kupfer eine starke Abschwächung erreicht. Bei der eingangs besprochenen Untersuchung der Äthylenhydrierung bei hohen Temperaturen konnte allerdings die Erhaltung der Wirksamkeit bis herab zu 20% Ni be-

<sup>1)</sup> G.-M. Schwab u. W. Brennecke (a. a. O.) stellten bei einer Untersuchung der Hydrierung von Zimtsäure-äthylester an Nickel-Kupferkontakten gleichfalls eine deutlich verstärkende Wirkung des Kupfers auf das Nickel fest. Das von ihnen ebenfalls gefundene Maximum lag aber bei etwa 80 Atom-% Ni. Kontakte mit niedrigerem Nickelgehalt als 67 Atom-% Ni wurden von ihnen nicht untersucht.

obachtet werden, jedoch ist wohl mehr als ein annähernd analoges Verhalten nicht zu erwarten angesichts der sehr verschiedenen Versuchsbedingungen und Katalysatorformen. Auch die verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Reaktion an Nickel einerseits und den Legierungen andererseits sind sicher von Einfluß.

Die neuen Ergebnisse zeigen also ebenfalls, daß das Nickel mindestens in der Lage ist, seine katalytischen Eigenschaften den Mischungen mit Kupfer über weite Gebiete aufzuprägen, es ist demnach auch in den Legierungen in katalytisch wirksamer Form vorhanden, denn zweifellos ist es bei der fehlenden Hydrierungsaktivität des Kupfers maßgebend für die katalytischen Eigenschaften der Mischkrystalle.

Die Eigenschaften des Nickelatoms bleiben aber sicher nicht völlig unverändert beim Einbau des Kupfers in den Krystall; diesen Schluß zogen wir schon früher angesichts der verschiedenen Ursachen der gleich hohen Wirksamkeit des Nickels und seiner Legierungen mit Kupfer bei der Äthylenhydrierung (vgl. S. 98). Daß auch hier bei der Zimtsäurehydrierung die wirksamen der Nickel-Kupferkontakte nicht einfach als Nickelkontakte anzusprechen sind, die durch Kupfer unbeeinflusst sind, geht wohl aus folgenden Tatsachen hervor: Einmal übersteigt die Wirkung der Mischkontakte um 60% Ni ganz eindeutig die der reinen Nickelkontakte, es muß dies also eine Wirkung des Kupferzusatzes sein, obwohl das Kupfer an sich nicht katalysiert. Eine Beeinflussung des Nickelatoms durch Kupfer ist ferner nur möglich bei unmittelbarer Nachbarschaft, also bei tatsächlich vorhandener Mischkrystallbildung, die wir ja röntgenographisch nachgewiesen haben.

Ohne Mischkrystallbildung erfolgt keine Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften des Nickels, wie es aus folgendem Versuch hervorgeht: Die Hydrierung wurde ausgeführt sowohl an einem trägerfreien Mischkrystallkontakt von 50% Ni als auch an dem auf S. 101 beschriebenen „Gemengekontakt“, dessen Röntgenbild in Abb. 2, c wiedergegeben ist. Es ergaben sich folgende Aktivitäten:

100% Ni (zum Vergleich) . . . . .	$A = 2,4$
50% Ni, 50% Cu (Gemenge) . . . . .	$A = 1,0$
50% Ni, 50% Cu (Mischkrystall) . . . . .	$A = 2,75$

Der Gemengekatalysator hatte also nur ungefähr die halbe Aktivität wie ein reiner Nickelkatalysator, er stellt demnach wirklich nur einen verdünnten Nickelkatalysator dar, und es liegt hier offenbar keine Einwirkung des Kupfers auf das Nickel vor. Dagegen ist der Mischkrystallkontakt mindestens so aktiv wie ein reiner Nickelkatalysator, was dem Einfluß der Veränderung des Nickels durch das Kupfer zuzuschreiben ist.

Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren zeigen also bei der Zimtsäurehydrierung im großen und ganzen den gleichen Verstärkungseffekt, wie wir ihn schon früher gefunden hatten, nämlich erstens: größenordnungsmäßig gleiche Aktivität des Nickels einerseits und der Legierungen andererseits bis zu beträchtlichen Kupfergehalten; zweitens: offenbar unterschiedliche Ursachen für die Aktivität des Nickels und diejenige der Legierungen. Dies analoge Verhalten läßt vermuten, daß wir es hier wohl mit einer allgemeineren Eigenschaft dieser Legierungen zu tun haben, die im inneren Bau der Mischkrystalle ihre Ursache haben muß.

2. Die Trägerkatalysatoren zeigen dagegen einen wesentlich anderen Verlauf der Aktivitäten. Aus den letzten Spalten der Tab. 1 ist ersichtlich, daß, wie vermutet, Nickel und die nickelreichen Katalysatoren ausgezeichnet zu verstärken sind. Die Nickel-trägerkatalysatoren, die ja nur 10% Metall enthalten, sind genau so aktiv wie diejenigen aus reinem Metall; bezogen auf den Metallinhalt (letzte Spalte der Tabelle) sind sie wesentlich verstärkt. Auch hier bestätigt sich also die schon lange bekannte gute Wirkung des Trägerzusatzes auf Nickel.

Bei zunehmendem Kupfergehalt verringert sich aber die anfangs so gute Trägerwirkung sehr rasch (vgl. Abb. 5), Trägerkatalysatoren mit 60 bis 40 Atom-% Nickel sind schon nahezu inaktiv und in jeder Weise den trägerfreien Katalysatoren unterlegen. Da die Katalysatoren in genau der gleichen Weise hergestellt worden waren und zudem keineswegs in der Reihenfolge der angegebenen Zusammensetzungen, dürfen wir annehmen, daß dieser Effekt nicht auf zufälligen Versuchsbedingungen beruht, sondern im Wesen dieser Katalysatoren begründet ist.

Die in der früheren Arbeit entwickelten und hier eingangs wiedergegebenen Anschauungen über den Mechanismus der Verstärkung an Nickel-Kupfer-Legierungen führten zu der Vermutung, daß Nickel und die an sich gleich wirksamen Nickel-Kupfer-Mischkrystalle dies unterschiedliche Verhalten bei der Zumischung von Trägern zeigen würden. Sowohl die erwartet gute Verstärkung der Wirkung des Nickels durch Träger als auch die ausgesprochen geringe der Mischkatalysatoren von 70 Atom-% Nickel an ist bei der Untersuchung der Zimtsäurehydrierung voll bestätigt worden<sup>1)</sup>. Die Unterschiede der Verstärkbarkeit sind sicher in der schon besprochenen verschiedenartigen Ursache der Wirksamkeit des Nickels und der Legierungen begründet, die dies Verhalten ja von vornherein vermuten ließ. Dieser Vermutung liegt die Arbeitshypothese zugrunde, daß Katalysatoren mit relativ seltenen, aber hochwirksamen „aktiven Zentren“ anders auf Trägerzusatz reagieren als Katalysatoren, deren Wirksamkeit auf zahlreichen, aber qualitativ wenig ausgezeichneten „aktiven Zentren“ beruht. Die ersteren sollten gut, die letzteren wenig zu verstärken sein. Nach den mitgeteilten Ergebnissen erscheint diese Hypothese immerhin brauchbar und regt zu weiteren Versuchen über die Verstärkung durch Träger an.

Über die tieferen Ursachen der katalytischen Eigenschaften von Nickel-Kupfer-Legierungen haben wir noch keine Anhaltspunkte. Jedoch glauben wir wenigstens aussagen zu können, daß die eingangs gegebene, sicher recht schematische und primitive Beschreibung der Wirkungsweise und des Verstärkungsmechanismus von Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren im Rahmen des heute Möglichen erlaubt, das Verhalten von kompakten Legierungen bei der katalytischen Äthylenhydrierung, von pulverförmigen Mischkrystallkontakten bei der Zimtsäurehydrierung und das völlig abweichende und sonst sicher unerklärliche Verhalten der Nickel-Kupfer-Trägerkatalysatoren bei der Zimtsäurehydrierung unter einem einheitlichen Gesichtspunkte qualitativ zu verstehen.

<sup>1)</sup> Warum bei höheren Kupfergehalten der Trägerkatalysatoren sogar eine ausgesprochene Abschwächung eintritt, ist zur Zeit noch nicht verständlich. Daß die angewandte Kieselgurprobe Katalysatorgifte enthält, ist unwahrscheinlich, da sie stets auf Nickelkatalysatoren verstärkend wirkte.

## VI. Zusammenfassung

Bei früheren Untersuchungen an Nickel–Kupfer-Mischkatalysatoren wurden bestimmte Anschauungen über deren Eigenschaften und den Verstärkungsmechanismus entwickelt, es wurden auch Voraussagen über das Verhalten dieser Kontakte bei Zumischung von Trägermaterial gemacht.

Zur Prüfung dieser Fragen wurde die katalytische Hydrierung der Zimtsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung an pulverförmigen Nickel-, Kupfer- und Nickel–Kupferkatalysatoren untersucht. Die Katalysatoren wurden ohne Träger und mit Kieselgurzusatz als Trägermaterial dargestellt, wobei eine Anordnung zur Umfüllung der Katalysatoren unter Luftabschluß benutzt wurde.

In trägerfreien Mischkatalysatoren tritt durch Zusatz des an sich inaktiven Kupfers zum Nickel eine Verstärkung ein, und die Aktivität der Katalysatoren bleibt bis zu recht hohen Kupferzusätzen erhalten, was mit den früheren Befunden in Einklang steht.

Durch Trägerzumischung werden reine Nickelkatalysatoren sehr verstärkt, Nickel–Kupferkatalysatoren sind aber im Vergleich zu den trägerfreien nur wenig verstärkt, zum Teil sogar stark abgeschwächt, was der Voraussage entspricht.

Die Ergebnisse werden im Rahmen der Vorstellungen über den Verstärkungsmechanismus besprochen und als Bestätigung der entwickelten Anschauungen gewertet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir verbindlichst für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Untersuchung.