

Katalytische Untersuchungen an Legierungen XX<sup>1)</sup>  
**Zur Wirkungsweise der Verstärkung  
metallischer Hydrierungskatalysatoren**

Von HORST KINZA und GÜNTHER RIENÄCKER

Mit 9 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Nach einem Überblick über die wichtigsten Vorstellungen über aktive Zentren werden eigene Versuche über die Hydrierung von Zimtsäureäthylester an pulverförmigen Nickel-Eisen-Legierungen und entsprechenden SiO<sub>2</sub>-Trägerkatalysatoren beschrieben, die zur Klärung des Einflusses von Trägersubstanzen auf die aktiven Zentren beitragen sollen.

Abschließend werden Möglichkeiten zur Erklärung der Wirkung von Legierungsbestandteilen diskutiert.

## I. Einleitung

Obwohl die Theorie der aktiven Zentren seit ihrer Begründung durch TAYLOR wesentlich zur Entwicklung der heterogenen Katalyse beigetragen hat und eine Fülle von Arbeiten sich mit dieser Frage beschäftigten, bestehen über die Natur, Wirkungsweise und Bildung der aktiven Zentren bis heute die widersprechendsten Ansichten, die teilweise weitgehend von den ursprünglichen Vorstellungen abweichen. Sicher hat nicht zuletzt die außerordentlich große Zahl von Adsorptions-, chemischen, strukturellen, kinetischen und elektronischen Faktoren, die auf die unterschiedlichste Weise jeden Katalysator und jeden katalytischen Prozeß beeinflussen, zu diesem widerspruchsvollen Bild geführt. Das macht es vielleicht prinzipiell unmöglich, eine für alle Katalysatoren gültige Theorie der aktiven Zentren zu schaffen.

TAYLOR<sup>2)</sup> sah in den aktiven Zentren, deren Existenz durch die Vergiftungsversuche von MAXTED<sup>3)</sup> schon früher nahegelegt war, ursprünglich geometrisch ausgezeichnete Atome oder Atomgruppen an der Oberfläche des Kristallgitters, wie Spitzen, Ecken und Kanten, die infolge geringerer Absättigung der Gitterkräfte besondere Kraftwirkungen

<sup>1)</sup> Mitt. XIX: G. RIENÄCKER u. G. TECHEL, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 58 (1960).

<sup>2)</sup> H. S. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **108**, 105 (1925).

<sup>3)</sup> E. B. MAXTED, J. chem. Soc. [London] **127**, 73 (1925).

gegenüber adsorbierten Molekeln ausüben sollten. Diese ursprüngliche Form der Theorie der aktiven Zentren erfuhr weitgehende Variationen. So sind nach der Multipletttheorie von BALANDIN<sup>4)</sup> als katalytisch wirksam geometrisch geordnete Gruppen von Atomen an der Katalysatoroberfläche anzusehen, deren Anordnung in bestimmter Weise der Form der Substratmolekel entspricht. Nach SCHWAB<sup>5)</sup> sollen Korn- grenzen bzw. Kristallkanten verschiedener Komponenten des Katalysators die aktiven Bereiche der Oberfläche darstellen (Adlineations- theorie).

KOBOSEW<sup>6)</sup> entwickelte, vor allem auf Grund von Versuchen an Trägerkatalysatoren mit extrem kleinem Gehalt an der aktiven Metall- komponente eine Theorie, nach der Atomgruppen oder einzelne Atome<sup>7)</sup>, die sich nicht auf Kristallgitterplätzen, sondern gewissermaßen amorph an der Oberfläche des Katalysatorkristalls befinden, die Ursache der katalytischen Aktivität sind. Elektronenbeugungsaufnahmen von YAMAGUCHI und TAKEUCHI<sup>8)</sup> an Ni—Cu-Legierungen ergeben zwar mit harten und weichen Strahlen verschiedene Gitterkonstanten, d. h. eine vom Volumen verschiedene Zusammensetzung der Oberflächenschicht, jedoch kein Anzeichen einer amorphen Oberflächenphase.

Dagegen stellen AUDIBERT und RAINEAU<sup>9)</sup> Zusammenhänge zwischen der Verbreiterung von Röntgeninterferenzen und der Dichte kataly- tisch aktiver Substanzen fest, die sie auf die Existenz aktiver Zentren in Form eines in atomaren Bereichen gestörten Gitters zurückführen.

WOLKENSTEIN<sup>10)</sup> entwickelte, vom realen Festkörper ausgehend, eine Theorie der aktiven Zentren, in der er zwischen Mikrodefekten und Makrodefekten in der Struktur des Katalysators unterscheidet. Dabei sieht er in den Mikrodefekten, zu denen Versetzungen, Fehlstellen und Zwischengitterplätze einzelner bzw. weniger Atome gehören, die eigent- lichen aktiven Zentren. Eine experimentelle Unterstützung findet diese Theorie in Versuchen von ECKELL<sup>11)</sup> an gewalzten und bei 900° im Hoch-

<sup>4)</sup> A. A. BALANDIN, Z. physik. Chem. Abt. B **2**, 289 (1929).

<sup>5)</sup> G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. physik. Chem. Abt. B **1**, 835 (1929); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 573 (1929).

<sup>6)</sup> N. I. KOBOSEW, Успехи Химии [Fortschr. Chem.] **25**, 545 (1956).

<sup>7)</sup> A. N. MALZEW u. N. I. KOBOSEW, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **29**, 291 (1955).

<sup>8)</sup> S. YAMAGUCHI u. T. TAKEUCHI, Z. physik. Chem. Frankf. Ausg. N. F. **10**, 340 (1957), Z. anorg. allg. Chem. **294**, 254 (1958).

<sup>9)</sup> E. AUDIBERT u. A. RAINEAU, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**, 596 (1933).

<sup>10)</sup> F. F. WOLKENSTEIN, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **23**, 917 (1949).

<sup>11)</sup> J. ECKELL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 433 (1933).

vakuu getemperten Nickelblechen. Danach zeigen die getemperten Bleche bei der Äthylenhydrierung eine 800–1000mal kleinere Aktivität als gewalzte, aber auch polierte Bleche.

Auch CRATTY jr. und GRANATO<sup>12)</sup> stellten fest, daß bei 600° getempertes Ni katalytisch inaktiv, nach Kaltwalzen jedoch wieder aktiv war.

RIENÄCKER<sup>13)</sup> stellt beim Ameisensäurezerfall an gewalzten Nickelblechen zwar eine etwas erhöhte Aktivität, aber auch eine höhere Aktivierungsenergie als an getemperten Blechen fest.

Entsprechende Versuche<sup>14)</sup> mit Nickel-Eisenlegierungen ergaben bei erhöhter Aktivierungsenergie zwar bei Nickel und den nickelreicheren Proben höhere, bei den eisenreicheren Legierungen und beim reinen Eisen dagegen geringere Aktivitäten der gewalzten Bleche.

Allerdings läßt sich bei diesen Walzversuchen der Einfluß von aus der Luft absorbierten Sauerstoffspuren kaum mit Sicherheit völlig ausschließen.

THIESSEN und HEINICKE<sup>15)</sup> vermeiden diese Unsicherheit, indem sie auf die Oberfläche von Eisenplättchen mit dem Reaktionsgas einen Strom sehr schnell fliegender scharfkantiger Teilchen aufblasen und so die Oberfläche während der Reaktion etwa nach Art eines Sandstrahlgebläses verformen. Wenn sie diese Verformung in einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre von 760 Torr bei Zimmertemperatur durchführen, so erhalten sie tatsächlich eine überraschend hohe Ammoniakbildung, die zweifellos wenigstens zum Teil auf die hohe Aktivität der frisch verformten Eisenoberfläche zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse all dieser Versuche führen mehr oder weniger zwingend zu der Annahme fest lokalisierter aktiver Zentren als Ursache der katalytischen Aktivität. Quantitative Angaben machten u. a. DOHSE und KAELBERER<sup>16)</sup>, die bei geglühten Aluminiumoxyden den aktiven Anteil an der Gesamtoberfläche auf etwa 10% schätzen, während CRATTY und GRANATO<sup>12)</sup> für gewalztes Nickel annehmen, daß auf je 1000 Oberflächenatome eine Versetzung entfällt und daß die katalytische Aktivität von Nickel der Zahl der Versetzungen an der Oberfläche direkt proportional ist.

<sup>12)</sup> L. E. CRATTY u. A. V. GRANATO, J. chem. Physics **26**, 96–97 (1957).

<sup>13)</sup> G. RIENÄCKER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 369 (1940).

<sup>14)</sup> G. RIENÄCKER u. J. VÖLTER, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 210 (1958).

<sup>15)</sup> P. THIESSEN u. G. HEINICKE, Vortrag auf der Tagung der Chemischen Gesellschaft der DDR über die physikalische Chemie von Grenzflächenvorgängen. (Weimar, Februar 1960).

<sup>16)</sup> H. DOHSE u. W. KAELBERER, Z. physik. Chem. Abt. B **5**, 131 (1929).

Vom Standpunkt der Ensembletheorie aus kommt POLTORAK<sup>17)</sup> für bei 300–500° hergestellte Kristalle zu einer Konzentration der Defekte von weniger als 1%. SIPS<sup>18)</sup> stellte eine Verteilungsfunktion für die Adsorptionsenergie an den aktiven Zentren von Katalysatoren auf. ANTIPINA und FROST<sup>19)</sup> nahmen auf Grund kinetischer Daten an, daß Adsorptions- und katalytisch aktive Zentren nicht identisch sind. Auch SCHWAB<sup>20)</sup> leitet aus der Form von Vergiftungskurven die Existenz mehrerer Arten von Zentren bei Nickelpulvern ab.

PERMITINA und SCHLYGIN<sup>21)</sup> schließen aus dem Verlauf der Potentialänderungen von mit Wasserstoff gesättigten Platinelektroden bei Berührung mit ungesättigten Verbindungen ebenfalls auf zwei Arten aktiver Zentren, von denen die eine etwa 50mal so aktiv ist wie die zweite. Zwei verschiedene Arten aktiver Zentren an Dehydrierungskatalysatoren nimmt auch BALANDIN<sup>22)</sup> an.

Die Vorstellung, daß sich katalytische Reaktionen im wesentlichen an ausgezeichneten, eng begrenzten Bereichen der Oberfläche abspielen, die nur einen Bruchteil der Gesamtoberfläche ausmachen, wird besonders in neuerer Zeit durch experimentelle und theoretische Arbeiten, zumindest in speziellen Fällen in Frage gestellt. GARNER<sup>23)</sup> stellt der Katalyse an Defekten und Störstellen, wobei die Aktivierungsenergie sich mit der Konzentration der Defekte ändert, die Möglichkeit gegenüber, daß katalytische Reaktionen, besonders begünstigt durch höhere Temperaturen, mit hoher Aktivierungsenergie und großen Frequenzfaktoren an der gesamten Oberfläche ablaufen.

FREIDLIN und RUDNEWA<sup>24)</sup> lassen für Skelettnickel die Vorstellung örtlich lokalisierter aktiver Zentren ganz fallen und nehmen an, daß die aktiven Zentren, d. h. genau genommen die Orte der Elementarreaktionen bald hier, bald dort an der Oberfläche neu entstehen und wieder vergehen. Danach ist a priori die gesamte Oberfläche oder zumindest ein großer Teil von ihr gleichberechtigt. Auch EUCKEN<sup>25)</sup>

<sup>17)</sup> O. M. POLTORAK, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **29**, 1650 (1955).

<sup>18)</sup> R. SIPS, J. chem. Physics **16**, 490 (1948).

<sup>19)</sup> T. W. ANTIPINA u. A. W. FROST, Успехи Химии [Fortschr. Chem.] **19**, 342 (1950).

<sup>20)</sup> G. M. SCHWAB, Angew. Chem. **67**, 433 (1955).

<sup>21)</sup> N. G. PERMITINA u. A. I. SCHLYGIN, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **26**, 874 (1952).

<sup>22)</sup> A. A. BALANDIN, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **93**, 475 (1953).

<sup>23)</sup> W. E. GARNER, Advances in Catalysis IX, 169 (1957).

<sup>24)</sup> L. CH. FREIDLIN u. K. G. RUDNEWA, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **83**, 105 (1952).

<sup>25)</sup> A. EUCKEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 285 (1949).

kann die Kinetik der Gasphasehydrierung von Cyclohexan an Nickel bei niedrigen Temperaturen unter der Annahme einer katalytisch gleichmäßig aktiven Oberfläche deuten.

Dabei hält er<sup>26)</sup> bei ursprünglich gleichen Voraussetzungen aller Oberflächenbereiche die momentan von H-Atompaaren besetzten Bereiche für die eigentlichen katalytisch-aktiven Zentren, so daß jeweils nur ein sehr kleiner, aber nicht fest lokalisierter Teil der Oberfläche an der katalytischen Reaktion teilnimmt.

SCHECHTER und TRETJAKOW<sup>27)</sup> stellen bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Veränderung von Platin bei der Knallgas-katalyse eine weitgehende Ausbildung geordneter Oberflächenbereiche fest, ohne daß die katalytischen Eigenschaften dadurch wesentlich beeinflußt werden.

Andere Autoren stellen sogar fest, daß geordnete Oberflächen, zumindest in speziellen Fällen, besonders hohe katalytische Aktivitäten aufweisen.

So findet YAMAGUCHI<sup>28)</sup> bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Eisen- und Nickel-Einkristallen, daß die aktiven Bereiche auf den 111-Flächen etwa 80% der Gesamtoberfläche ausmachen, daß die Flächen sogar chemisch aktiver sind als Ecken und Kanten. RIENÄCKER und BREMER<sup>29)</sup> sowie RIENÄCKER, UNGER, BREMER und HANSEN<sup>30)</sup> stellten fest, daß die katalytische Aktivität von Silberpulvern bei der Zersetzung von Ameisensäure mit steigendem Ordnungsgrad der Oberfläche zunimmt. Auch RIENÄCKER und VÖLTER<sup>31)</sup>, ROGINSKI, TRETJAKOW und SCHECHTER<sup>32)</sup>, KUMMER<sup>33)</sup> sowie GWATHMEY und CUNNINGHAM<sup>34)</sup> zeigen die katalytische Aktivität geordneter, aus einem Einkristall geschnittener Oberflächen. Ebenso schließen HAUL und SWART<sup>35)</sup> aus der Stufenform der Adsorptionsisotherme von Krypton an

<sup>26)</sup> A. EUCKEN, Discuss. Faraday Soc. 8, 128 (1950).

<sup>27)</sup> A. B. SCHECHTER u. J. J. TRETJAKOW, Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.] 1953, 442.

<sup>28)</sup> S. YAMAGUCHI, J. Colloid Sci. 10, 189 (1955).

<sup>29)</sup> G. RIENÄCKER u. H. BREMER, Z. anorg. allg. Chem. 272, 126 (1953).

<sup>30)</sup> G. RIENÄCKER, S. UNGER, H. BREMER u. N. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. 281, 225 (1955).

<sup>31)</sup> G. RIENÄCKER u. J. VÖLTER, Z. anorg. allg. Chem. 302, 292, 299 (1959).

<sup>32)</sup> Ss. S. ROGINSKI, J. J. TRETJAKOW u. A. B. SCHECHTER, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 100, 487 (1955).

<sup>33)</sup> I. T. KUMMER, J. physic. Chem. 60, 666 (1956).

<sup>34)</sup> A. T. GWATHMEY u. R. E. CUNNINGHAM, Advances in Catalysis X, S. 57 (1958).

<sup>35)</sup> R. A. W. HAUL u. E. R. SWART, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 380 (1957).

bei 300° hergestelltem Eisenpulver auf eine energetisch einheitliche Oberfläche. So ergibt sich ein trotz seiner Unvollständigkeit recht unübersichtliches und widerspruchsvolles Bild über Natur und Bedeutung der aktiven Zentren, das sicher nicht zuletzt durch die Vielzahl der dabei wirksamen Faktoren verursacht wird. Besonders wichtig für die gezielte Herstellung von Katalysatoren ist die Frage nach der Beeinflussbarkeit von Zahl und Wirksamkeit der aktiven Zentren durch Zusätze. Für die Halbleiterkatalyse gibt es in dieser Richtung schon eine große Zahl von Arbeiten, die die katalytische Aktivität zu den teils von vornherein vorhandenen, teils durch Zusätze hervorgerufenen, für den elektrischen Leitungsmechanismus verantwortlichen Störstellen mit Überschuß- oder Defektelektronen in Beziehung setzen.

In der Elektronentheorie der metallischen Hydrierungskatalysatoren<sup>36)</sup> wird dagegen die Frage der aktiven Zentren kaum berücksichtigt. Diese Vorstellungen erklären die besondere katalytische Aktivität der Übergangsmetalle, vor allem der achten Nebengruppe, mit der besonderen Elektronenstruktur dieser Metalle, die ja ein nicht völlig gefülltes äußeres d-Band besitzen. Die experimentelle Überprüfung dieser Vorstellungen erfolgte in erster Linie durch katalytische Untersuchungen an Legierungen, bei denen der Auffüllungsgrad des d-Bandes, z. B. durch Zulegierung von Kupfer zu Nickel oder von Gold zu Platin, variiert wurde. Diese Arbeiten, z. B. von DOWDEN und REYNOLDS<sup>37)</sup>, SCHWAB<sup>38)</sup> sowie die zahlreichen Arbeiten von RIENÄCKER und Mitarbeitern<sup>39)</sup> bestätigen tatsächlich zumindest näherungsweise diese Theorie.

Über die Bedeutung der aktiven Zentren für die katalytischen Eigenschaften von Legierungen hatten RIENÄCKER und BOMMER schon vor längerer Zeit bestimmte Vorstellungen entwickelt und auch eine Methode zur Überprüfung dieser Vorstellungen angegeben<sup>40)</sup>.

Nach ihren Messungen verläuft die Äthylenhydrierung an Nickel-Kupferlegierungen zwar, wie es die Elektronentheorie der metallischen Hydrierungskatalysatoren fordert, mit höherer Aktivierungsenergie, aber dennoch bei bestimmten Zusammensetzungen unter gleichen Bedingungen mit größerer Geschwindigkeit als an reinem Nickel. Dieser

<sup>36)</sup> A. COUPER u. D. D. ELEY, *Nature* [London] **164**, 578 (1949); M. BOUDART, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1040 (1950); D. A. DOWDEN, *J. chem. Soc.* [London] **1950**, 242.

<sup>37)</sup> D. A. DOWDEN u. P. W. REYNOLDS, *Discuss. Faraday Soc.* **5**, 184 (1950).

<sup>38)</sup> G. M. SCHWAB, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **53**, 274 (1949).

<sup>39)</sup> Zfassg. G. RIENÄCKER, *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol. Jahrg.* 1955, Nr. 3.

<sup>40)</sup> G. RIENÄCKER u. E. A. BOMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* **242**, 302 (1939).

Befund wurde hypothetisch dadurch gedeutet, daß die Legierungen eine so viel größere Zahl aktiver Zentren besitzen, daß sich trotz der erhöhten Aktivierungsenergie eine höhere Aktivität ergibt.

Späterhin wurden auch bei anderen Reaktionen an Nickel–Kupfer-Legierungen ähnliche Verhältnisse gefunden<sup>41)</sup>. Die von RIENÄCKER und BOMMER zur Überprüfung dieser Hypothese vorgeschlagene Methode bestand nun darin, die Aktivität des Nickels und der Nickel–Kupfer-Legierungen mit der Aktivität entsprechender Trägerkatalysatoren zu vergleichen. Die stillschweigende Voraussetzung ist dabei, daß sich die Wirkung des als inert angenommenen Trägers lediglich auf eine Vergrößerung der Anzahl der aktiven Zentren – sei es durch Vergrößerung der Oberfläche oder der Konzentration der Zentren – beschränkt, ohne ihre qualitativen Eigenschaften wesentlich zu beeinflussen. Unter dieser Annahme sollte man bereits bei dem Nickelträgerkatalysator eine so hohe Zahl von aktiven Zentren erwarten, daß die Wirkung des Kupfers in den Legierungsträgerkatalysatoren sich im wesentlichen auf die Erhöhung der Aktivierungsenergie beschränkt, so daß die Aktivität der Trägerkatalysatoren schon bei kleinen Kupfergehalten absinken sollte.

Die Hydrierung von Zimtsäure an pulverförmigen Nickel–Kupfer-Legierungen und entsprechenden Trägerkatalysatoren<sup>42)</sup> bestätigte diese Erwartungen in vollem Maße; während die Metallkatalysatoren bis zu 50% Kupfergehalt höhere Aktivitäten als das reine Nickel mit einem ausgeprägten Maximum bei 40% Kupfer zeigten, fiel die Aktivität der Trägerkatalysatoren bereits bei kleinen Kupfergehalten stark ab.

Es lag nahe, diese Methode auch auf andere Systeme anzuwenden. Dabei waren besonders die beiden in der erwähnten Arbeit gemachten, zwar plausiblen, aber nicht bewiesenen Voraussetzungen zu überprüfen:

a) daß sich die Wirkungsweise des Trägers auf eine Vergrößerung der Zahl der Zentren beschränkt;

b) daß sich die Aktivierungsenergie der Hydrierung des Äthylens in der Gasphase und des Zimtsäureäthylesters in flüssiger Phase an Nickel bzw. Nickel–Kupfer-Legierungen in gleichem Sinne ändert.

Für diese Überprüfung erschien das System Eisen–Nickel aus zwei Gründen geeignet:

1. Waren an Nickel–Eisen-Legierungen schon früher höhere Aktivitäten als an reinem Nickel festgestellt worden (RIENÄCKER und

<sup>41)</sup> G. RIENÄCKER u. H. BADE, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 45 (1941).

<sup>42)</sup> G. RIENÄCKER u. R. BURMANN, J. prakt. Chem. N. F. **158**, 95 (1941).

MAASS<sup>43</sup>), RIENÄCKER und UNGER<sup>44</sup>), obwohl theoretisch<sup>45</sup>) eine Verringerung zu erwarten war.

2. Tritt im Gegensatz zu Kupfer–Nickel-Legierungen hier eine Erweiterung der 3d-Lücke ein.

Die in den beiden vorher erwähnten Voraussetzungen enthaltene Unsicherheit wurde in der vorliegenden Arbeit dadurch vermieden, daß außer der Aktivität der Katalysatoren auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, aus der sich – bei Flüssigphasehydrierungen allerdings nur scheinbare – Aktivierungsenergien berechnen lassen. Diese Einschränkung ist für den beabsichtigten Zweck einer lediglich vergleichenden Betrachtung der verschiedenen Katalysatoren jedoch nur von untergeordneter Bedeutung, da infolge der stets gleichen Reaktionsbedingungen darin doch im wesentlichen die Unterschiede der Katalysatoren selbst zum Ausdruck kommen.

## II. Herstellung und Prüfung der Katalysatoren

Die pulverförmigen Nickel- bzw. Nickel–Eisen-Katalysatoren wurden durch Zersetzung des Nickeloxalats bzw. gemeinsam gefällter Nickel–Eisen-Mischoxalate bei 350° in einem Strom sorgfältig gereinigten Wasserstoffs dargestellt.

Die Oxalate selbst wurden aus in entsprechendem Verhältnis gemischten im Metallgehalt insgesamt etwa 0,1 normalen essigsäuren Lösungen von Nickelacetat bzw. Eisen(II)-Acetat (wegen der überaus großen Sauerstoffempfindlichkeit des Eisenacetats unter reinem Stickstoff) durch schnellen Zusatz gesättigter Oxalsäurelösung in geringem Überschuß bei 95° unter starkem Rühren gefällt. Nach HUND<sup>46</sup>) sowie nach den eigenen röntgenographischen Untersuchungen erhält man dabei eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, so daß anzunehmen ist, daß bei der nachfolgenden reduzierenden Zersetzung weitestgehend homogene Nickel–Eisen-Mischkristalle entstehen.

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren wurde zu den Acetatlösungen vor der Fällung sorgfältig gereinigte und zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Teilchengröße geschlämmte Kieselgur in solcher Menge zugesetzt, daß der Metallgehalt der fertigen Katalysatoren etwa 20% beträgt.

Die Nickel–Eisen-Mischoxalate sowie die entsprechenden Trägerpräparate wurden jeweils in Mengen von etwa drei Gramm vier Stunden lang im Wasserstoffstrom auf  $350 \pm 1^\circ\text{C}$  erhitzt und zu den Metall- bzw. Trägerkatalysatoren reduziert.

Diese Katalysatoren wurden unter Wasserstoff in dünnwandige Ampullen eingeschmolzen (unter Vermeidung örtlicher Überhitzung), die erst in der Schüttelente unter dem Lösungsmittel im Wasserstoffstrom zertrümmert wurden. Als Lösungsmittel diente 80proz. wäßriges Methanol. Der sorgfältig im Vakuum destillierte Zimtsäureäthylester (Kp. bei etwa 1 mm 90–92°) wurde in Mengen von 5 ml zugesetzt und die Wasserstoffaufnahme bei konstantem Wasserstoffdruck und konstanter Schüttelfrequenz mit der gleichen Katalysatorprobe nacheinander bei verschiedenen, durch einen HÖPPLER-Thermostaten

<sup>43</sup>) G. RIENÄCKER u. I. MAASS, *Wiss. Zschr. Univ. Rostock* **1**, 33 (1952).

<sup>44</sup>) G. RIENÄCKER u. S. UNGER, *Z. anorg. allg. Chem.* **274**, 47 (1953).

<sup>45</sup>) D. A. DOWDEN, *Ind. Engng. Chem.* **44**, 977 (1952).

<sup>46</sup>) F. HUND, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **56**, 109 (1952).

konstant gehaltenen Temperaturen (etwa 18°, 23°, 28°, 33° und zurück bis 18°) gemessen. Die Menge an Zimtsäureester und das Lösungsmittel waren so gewählt, daß die Reaktion während der gesamten Messung nach der nullten Ordnung verlief.

### III. Die Ergebnisse der Messungen

Den typischen Verlauf einer einzelnen Messung zeigt Abb. 1. Nach einem mehr oder weniger raschen Anstieg, der bereits in einer früheren Arbeit diskutiert wurde<sup>47)</sup>, erreicht die Hydrierungsgeschwindigkeit einen über längere Zeit annähernd konstanten Maximalwert, der der Berechnung der Aktivität zugrunde gelegt wurde; später fiel der Maximalwert dann etwas ab.

Dabei nahm die Hydrierungsgeschwindigkeit, wenn man von der Temperaturabhängigkeit absieht, von Messung zu Messung etwas ab, so daß die bei steigendem und fallenden Temperaturen gemessenen Werte nicht gleich waren, sondern bei Eintragung in ein  $\log A/\frac{1}{T}$ -Diagramm auf zwei für sich mehr oder weniger geraden Ästen einer Kurve lagen,

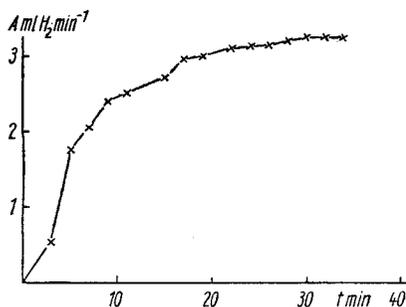


Abb. 1. Verlauf einer Hydrierung von Zimtsäureäthylester. Einwaage 412,3 mg; Ni-Fe-Legierung mit 50% Ni

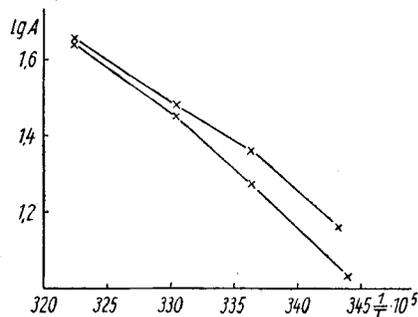


Abb. 2. Arrhenius-Kurve für eine Nickel-Eisen-Legierung 80% Ni, 20% Fe

die sich in dem der höchsten Temperatur entsprechenden Punkt schneiden (s. Abb. 2). Diese Erscheinung wurde von Ssokolski an Skelettnickel und Platin systematisch untersucht<sup>48)</sup>.

Da die verschiedenen Katalysatoren nicht bei stets gleichen Temperaturen gemessen worden waren, wurden jeweils aus dem oberen Ast der  $\log A/\frac{1}{T}$ -Kurve die einer Temperatur von 30° entsprechenden Aktivitäten berechnet.

Das Eisen selbst war unter den gewählten Bedingungen völlig inaktiv, so daß die Aktivität stets auf den Nickelanteil der Katalysatormenge bezogen wurde.

<sup>47)</sup> G. RIENÄCKER u. H. KINZA, J. prakt. Chem. [4], 7, 180 (1958).

<sup>48)</sup> D. W. Ssokolski, Вестник Академии Наук Казахской ССР [Mitt. Akad. Wiss. Kasach. SSR] Nr. 8 (113), S. 66 (1954).

Die Ergebnisse sind für die reinen Metallegierungen in Tab. 1 und Abb. 3, für die Trägerkatalysatoren in Tab. 2 und Abb. 4 zusammengestellt. (Die Zeichen  $\text{---}\circ\text{---}\circ\text{---}$  und  $\text{---}\times\text{---}\times\text{---}$  beziehen sich dabei auf

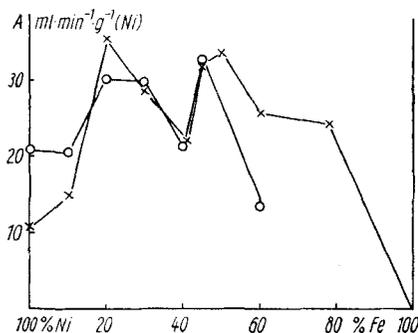


Abb. 3. Aktivität von Nickel-Eisen-Legierungen bei der Hydrierung von Zimtsäureäthylester.  $\text{---}\circ\text{---}\circ\text{---}\circ\text{---}$  1. Serie,  $\text{---}\times\text{---}\times\text{---}\times\text{---}$  2. Serie, A in ml (H<sub>2</sub>) · g<sup>-1</sup> (Ni) · min<sup>-1</sup>

Tabelle 1  
Aktivität von Nickel-Eisen-Legierungen  
(Die Spalten I und II entsprechen zwei verschiedenen Serien von Messungen)

| Zusammensetzung<br>% Ni | A<br>ml(H <sub>2</sub> ) · g <sup>-1</sup> (Ni) · min <sup>-1</sup> |      |
|-------------------------|---|------|
|                         | I   | II   |
| 100                     | 20,9  | 10,6 |
| 90                      | 20,4  | 14,8 |
| 80                      | 30,2  | 35,1 |
| 70                      | 29,9  | 28,2 |
| 60                      | 21,3  | —    |
| 59                      | —   | 21,6 |
| 55                      | 32,8  | 31,6 |
| 50                      | —   | 33,5 |
| 40                      | (13,6)  | 25,6 |
| 22                      | —   | 24,2 |
| 100% Fe                 | 0,0   | 0,0  |

zwei verschiedene, unabhängig voneinander durchgeführte Versuchsserien.)

Ein noch anschaulicheres Bild der chemischen Seite der Verstärkungswirkung erhält man beim Vergleich der spezifischen, d. h. auf die Ober-

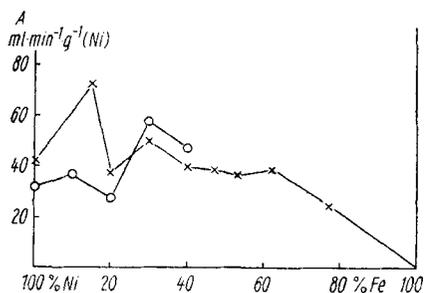


Abb. 4. Aktivität von Nickel-Eisen-Trägerkatalysatoren A in ml (H<sub>2</sub>) · g<sup>-1</sup> (Ni) · min<sup>-1</sup>

Tabelle 2  
Aktivität von Nickel-Eisen-Trägerkatalysatoren

| Metallgehalt des Katalysators | % Ni im Metall | A<br>ml(H <sub>2</sub> ) · g <sup>-1</sup> (Ni) · min <sup>-1</sup> |
|-------------------------------|----------------|---|
| 20                            | 100            | 42,1  |
| 20                            | 85             | 72,5  |
| 20                            | 80,2           | 37,6  |
| 33                            | 70             | 50  |
| 30                            | 60             | 39,8  |
| 31                            | 53             | 38,9  |
| 34                            | 47             | 36,3  |
| 33                            | 28             | 38,9  |
| 19                            | 23             | 24,5  |

flächeneinheit bezogenen Aktivität, da hier der Einfluß der bei verschiedenen Präparaten verschieden großen Oberflächenentwicklung eliminiert ist. Die entsprechenden Werte für die Metallegierungen sind in Tab. 3 und Abb. 5 zusammengestellt. Die nach der BET-Methode erhaltenen Werte der spezifischen Oberflächen (für die Ausführung dieser Messungen möchten wir auch an dieser Stelle Frl. Dr. K. WENCKE

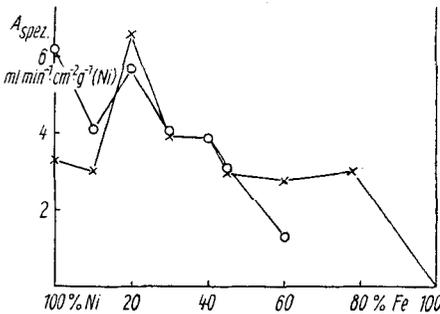


Abb. 5. Spezifische Aktivität von Nickel-Eisen-Legierungen.  $A_{spez.}$  in  $\text{ml}(\text{H}_2) \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

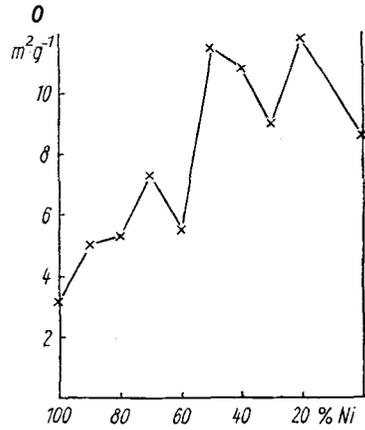


Abb. 6. Spezifische Oberfläche von Nickel-Eisen-Legierungen.  $O \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ni} + \text{Fe})$

herzlich danken) zeigt Abb. 6. Leider erlaubt die BET-Methode keine gesonderte Bestimmung chemisch unterschiedlicher Bereiche der Oberfläche. Da eine Apparatur zur getrennten Messung der Metall- und der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche, z. B. nach der Methode von KARNAUCHOW<sup>49)</sup> nicht zur Verfügung stand, mußte auf einen Vergleich der — natürlich nur auf die Metalloberflächen bezogen sinnvollen — spezifischen Oberflächen verzichtet werden.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien wurden aus beiden Ästen der  $(\lg A, \frac{1}{T})$ -Kurven (siehe z. B. Abb. 2) unter der sicher nur in erster Näherung zutreffenden Annahme berechnet, daß die Aktivitätsabnahme von Versuch zu Versuch der jeweiligen Aktivität proportional ist. Unter dieser Voraussetzung kann man die tatsächliche Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit an einem als unveränderlich ange-

<sup>49)</sup> A. P. KARNAUCHOW, in *Методы исследования высоко-дисперсных и пористых тел. труды совещания 25. 6. 1951. Москва 1953.* Dtsch: Methoden der Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Körpern, Akademie-Verlag Berlin 1960 (im Druck).

nommenen Katalysator durch eine Gerade darstellen, die die senkrechten Abstände der beiden Äste der  $\log A/\bar{T}$ -Kurve halbiert. Die unter dieser

Tabelle 3  
Spezifische Aktivität von Nickel-Eisen-Legierungen  
bei der Hydrierung von Zimtsäureäthylester  
(Werte in Klammern mit interpolierten Oberflächenwerten berechnet)

| Zusammensetzung<br>% Ni | $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$<br>(Ni + Fe)<br>$10^{-4}$ | A spez.<br>$\text{ml}(\text{H}_2) \cdot \text{g}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 10^4$ |       |
|-------------------------|---|--|-------|
|                         |   | I  | II    |
| 100                     | 3,2   | 6,2  | 3,3   |
| 90                      | 5,0   | 4,1  | 3,0   |
| 80                      | 5,3   | 5,7  | 6,6   |
| 70                      | 7,3   | 4,1  | 3,9   |
| 60                      | 5,5   | 3,9  | —     |
| 59                      | —   | —  | (3,9) |
| 55                      | —   | (3,1)  | (3,0) |
| 40                      | 10,8  | 1,3  | 2,4   |
| 22                      | 11,8  | —  | 2,7   |

Voraussetzung berechneten Werte sind für die reinen Metallegierungen in Tab. 3 und Abb. 7, für die Trägerkatalysatoren in Tab. 4 und Abb. 8 zusammengestellt.

#### IV. Diskussion der Ergebnisse

Wie Tab. 1 und Abb. 3 zeigen, treten bei den Legierungen mit 20 bis 30% bzw. 45–50% Eisen ausgeprägte Maxima, dazwischen bei 40% Eisen

ein Minimum der Aktivität auf. Insgesamt zeigen alle Nickel-Eisen-Legierungen bis zu Eisengehalten von 80%, auf das Nickel bezogen, höhere Aktivitäten als das reine Nickel.

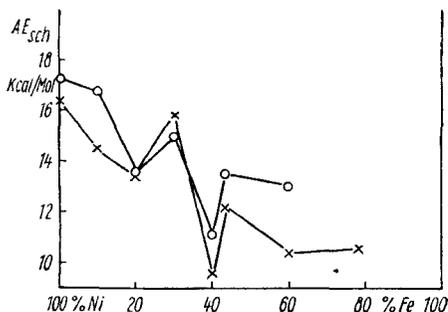


Abb. 7. Scheinbare Aktivierungsenergie der Hydrierung von Zimtsäureäthylester an Nickel-Eisen-Legierungen.

kcal/Mol

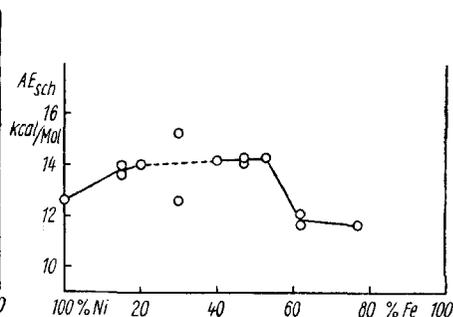


Abb. 8. Scheinbare Aktivierungsenergie der Hydrierung von Zimtsäureäthylester an Nickel-Eisen-Trägerkatalysatoren.

kcal/Mol

Bei den Trägerkatalysatoren stellt man, im Gegensatz zu den Nickel-Kupfer-Trägerkatalysatoren, bei den eisenhaltigen Katalysatoren keine Aktivitätsverringering gegenüber dem Nickelträgerkatalysator bis zu

einem Eisengehalt von 50% fest. Im Gegenteil zeigt der Katalysator mit einem Eisengehalt der Metallkomponente von 15% ein ausgesprochenes Maximum der Aktivität.

Dieser zunächst überraschende Unterschied gegenüber den Nickel-Kupfer-Katalysatoren wird sofort verständlich, wenn man zur Betrachtung der scheinbaren Aktivierungsenergien (Tab. 4, 5; Abb. 7, 8) übergeht. Während die Hydrierungen<sup>41)42)</sup> an den Nickel-Kupfer-Legierungen mit höherer Aktivierungsenergie verliefen als am reinen Nickel, findet man an den Nickel-Eisen-Legierungen niedrigere Werte, die, ungeachtet gewisser Schwankungen, vom Nickel zum Eisen hin abfallen. Demnach ist es verständlich, daß auch bei den Trägerkatalysatoren ein Eisengehalt sich günstig auf die katalytischen Eigenschaften auswirkt. Insofern bestätigen die im System Nickel-Eisen gefundenen Ergebnisse die bei den Nickel-Kupfer-Legierungen vermuteten Zusammenhänge.

Eine Betrachtung der an den Trägerkatalysatoren gefundenen Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie zeigt jedoch, daß der Träger keineswegs, wie ursprünglich angenommen, nur die geometrischen Eigenschaften der metallischen Komponente beeinflusst. Die scheinbare Aktivierungsenergie am reinen Nickel-Trägerkatalysator liegt nämlich wesentlich tiefer als der beim Nickel gefundene Wert und steigt im Gegensatz zu den Legierungen bei den eisenhaltigen Trägerkatalysatoren bis zu Eisengehalten der metallischen Komponente von 60% unwesentlich an.

Die Rückwirkungen des Trägers auf die aktive Komponente, die ja gegenwärtig besonders intensiv an dotierten Trägern untersucht werden<sup>50)</sup>, können also bereits bei der reinen Kieselgur nicht vernachlässigt werden.

Man ist demnach nicht berechtigt, aus bestimmten Änderungen der Aktivierungsenergie bei trägerfreien Katalysatoren auf gleichlaufende Änderungen bei entsprechenden Trägerkatalysatoren zu schließen. Be-

Tabelle 4  
Scheinbare Aktivierungsenergien der Hydrierung von Zimtsäureäthylester an Nickel-Eisen-Legierungen

| Zusammensetzung<br>% Ni | Scheinbare Aktivierungsenergie<br>kcal/Mol |      |
|-------------------------|--|------|
|                         | I  | II   |
| 100                     | 17,3                                       | 16,4 |
| 90                      | 16,8                                       | 14,5 |
| 80                      | 13,6                                       | 13,5 |
| 70                      | 15,0                                       | 15,8 |
| 60                      | 11,1                                       | —    |
| 59                      | —  | 9,6  |
| 55                      | 13,5                                       | 12,2 |
| 40                      | 12,0                                       | 10,4 |
| 22                      | —  | 10,6 |

<sup>50)</sup> G. M. SCHWAB, J. BLOCK u. D. SCHULZE, Angew. Chem. 71, 101 (1959).

merkwürdig ist jedoch, daß gerade diejenigen Trägerkatalysatoren, bei denen Maxima der Aktivität auftreten, Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie zeigen, die unter denen der entsprechenden Legierungen liegen (siehe Tab. 4 und 5).

Zur Deutung der beschriebenen Ergebnisse wäre zunächst festzustellen, daß sich die von DOWDEN<sup>45)</sup> postulierten Zusammenhänge zwischen Elektronenstruktur und katalytischen Eigenschaften hier nicht zu bestätigen scheinen. Nach DOWDEN sollten Eisen-Nickel-Legierungen eine geringere katalytische Aktivität als reines Nickel aufweisen. Wenn man nach DOWDEN davon ausgeht, daß die für die Katalyse günstigen elektronischen Faktoren — hohe Elektronentermdichte am FERMI-Niveau, hoher positiver Gradient der Elektronentermdichte und hohes Elektronenaustrittspotential — einer maximalen Bindungsfestigkeit des Wasserstoffs an der Katalysatoroberfläche entsprechen, so lassen unsere Ergebnisse nur die Schlußfolgerung zu, daß offenbar eine sehr feste Adsorption für die katalytische Reaktionsfähigkeit nicht günstig ist.

Diese Feststellung deutet, wie auch entsprechende Ergebnisse anderer katalytischer Untersuchungen an Nickel-Eisen-Legierungen, darauf hin, daß die Elektronentheorie der metallischen Hydrierungskatalysatoren von DOWDEN nicht in jeder Hinsicht als streng gültig anzusehen ist. Vor allem erscheint das Postulat zweifelhaft, daß ein möglichst weitgehender Übergang der Elektronen vom Wasserstoffatom zur Katalysatoroberfläche die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs erhöht.

So stellt BEECK<sup>51)</sup> fest, daß der am stärksten gebundene Wasserstoff nicht katalytisch aktiv ist. Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch EUCKEN<sup>25)</sup>, nach dem nicht fest atomar an der Oberfläche adsorbierter, sondern locker in Form von Atompaaeren gebundener Wasserstoff an der katalytischen Reaktion teilnimmt. Eine ganze Reihe von Autoren kommt sogar zu dem Schluß, daß sehr fest adsorbierter Wasserstoff als

Tabelle 5

Aktivierungsenergie der Hydrierung von Zimtsäureäthylester an Nickel-Eisen-Trägerkatalysatoren

| % Ni in Metall | Metallgehalt des Katalysators | Scheinbare Aktivierungsenergie kcal/Mol |
|----------------|-------------------------------|---|
| 100            | 20                            | 12,6                                    |
| 85             | 20                            | 13,6 14,0                               |
| 80             | 20                            | 14,0                                    |
| 70             | 33                            | (12,6; 15,3)                            |
| 60             | 30                            | 14,2                                    |
| 53             | 31                            | 14,1 14,3                               |
| 47             | 34                            | 14,3                                    |
| 38             | 33                            | 11,7 12,1                               |
| 23             | 19                            | 11,7                                    |

<sup>51)</sup> O. BEECK, *Advances in Catalysis* II, S. 151.

Katalysator-Gift wirkt<sup>47)</sup> 52–55). Für eine solche Annahme spricht auch, daß z. B. Wolfram, das Wasserstoff sehr fest adsorbiert<sup>56)</sup>, katalytisch wenig aktiv ist.

Stellen wir schematisch den Energiegehalt der Wasserstoffmolekel im System „adsorbierte Wasserstoffmolekel + adsorbierender Bereich der Metalloberfläche“ in Abhängigkeit vom Grad des Elektronenüberganges dar (Abb. 9), dann entspricht der weitestgehende Elektronenübergang, der nach DOWDEN zur Bildung eines positiven Wasserstoffions, nach den heutigen Erkenntnissen zur Bildung einer homöopolaren Bindung führt, dem Minimum der Potentialmulde, also offensichtlich einem wenig reaktionsfähigen, katalytisch ungünstigen Zustand. Eine Erhöhung der Reaktionsbereitschaft, d. h. eine katalytische Aktivierung ist dagegen bei einem Polarisierungsgrad der adsorbierten Molekel zu erwarten, der etwa dem schraffierten Gebiet entspricht. Demnach schafft aber, wie POLANYI<sup>57)</sup> schon 1935 ausführte, nicht die stärkste, sondern eine bestimmte mittlere Adsorptionsfestigkeit für die katalytische Reaktionsfähigkeit der adsorbierten Molekel optimale Bedingungen. Wenn man sich nun auf die reinen Metalle und die für den Elektronenübergang entscheidenden Faktoren beschränkt, so liegen zweifellos Nickel, Palladium und Platin den optimalen Bedingungen am nächsten. Das schließt jedoch keineswegs aus, daß man durch noch feinere Abstufung der Eigenschaften der Katalysatoren, z. B. durch Legierungen, den optimalen Verhältnissen noch näher kommt, was ja experimentell bestätigt wird. In dieser Richtung müßten die DOWDENschen Vorstellungen modifiziert werden.

In diesem Sinne könnte man annehmen, daß an den Nickel–Eisen-Legierungen der Wasserstoff lockerer gebunden und demzufolge reaktionsfähiger ist als an reinem Nickel. Tatsächlich stellen FREIDLIN und

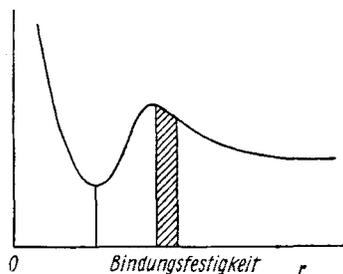


Abb. 9. Änderung des Energieinhalts der Substratmolekel beim Übergang von physikalischer Adsorption zu chemischer Bindung

<sup>52)</sup> Ss. JU. JELOWITSCH u. G. M. SHABROWA, Журнал физической химии [J. physik. Chem.] **13**, 1761 (1939).

<sup>53)</sup> G. BREDIG u. R. ALLOLIO, Z. physik. Chem. **126**, 41 (1927).

<sup>54)</sup> A. COUPER u. D. D. ELEY, Discuss. Faraday Soc. **8**, 171 (1950).

<sup>55)</sup> FARKAS, Trans. Faraday Soc. **32**, 1617 (1936).

<sup>56)</sup> O. BEECK, Discuss. Faraday Soc. **8**, 118 (1950).

<sup>57)</sup> M. POLANYI, J. Soc. Chem. Ind. **54**, 1231 (1935).

RUDNEWA<sup>58</sup>) fest, daß RANEY-Eisen den an ihm adsorbierten Wasserstoff bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen abgibt als RANEY-Nickel.

Leider sind bis jetzt offenbar noch keine Untersuchungen über die Adsorptionswärmen von Wasserstoff an Nickel-Eisen-Legierungen bekannt, so daß man nur aus dem Vergleich des Verhaltens von Nickel und Eisen schließen kann, daß wahrscheinlich bereits bei diesen Legierungen eine gewisse Verringerung der Adsorptionswärme gegenüber reinem Nickel eintritt. Andererseits ist bekanntlich ein gewisser Mindestwert der Adsorptionswärme erforderlich, um die adsorbierten Molekeln überhaupt in einen reaktionsfähigen Zustand zu versetzen. Nun zeigen Messungen der Adsorptionswärmen an reinsten Metalloberflächen, z. B. von BEECK<sup>59</sup>) und Mitarbeitern, daß die Adsorptionswärmen von Wasserstoff an Metallen mit steigender Belegungsdichte von zunächst sehr hohen Werten (30–40 kcal) kontinuierlich auf Werte von wenigen kcal absinken.

Irgendein mittlerer Bereich der Adsorptionsfestigkeit muß nun der optimalen katalytischen Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs entsprechen.

Vom Standpunkt der Theorie der aktiven Zentren aus stellen diejenigen Oberflächenbereiche, an denen der Wasserstoff mit der entsprechenden Adsorptionswärme gebunden, also reaktionsfähig ist, die aktiven Zentren dar. So ist zu verstehen, daß die aktiven Zentren nur einen Bruchteil der Gesamtoberfläche ausmachen. Das steht auch mit den bereits erwähnten Feststellungen von ANTIPIVA und FROST<sup>19</sup>) im Einklang, nach denen aus kinetischen Daten hervorgeht, daß die Zahl der Adsorptionszentren um etwa zwei Größenordnungen die der katalytisch aktiven Zentren übersteigt.

Für die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse würde das bedeuten, daß in den Nickel-Eisen-Legierungen, die eine größere katalytische Aktivität als das reine Nickel besitzen, der Anteil der Oberfläche mit katalytisch günstigen Adsorptionswärmen gegenüber dem reinen Nickel vergrößert ist. So wäre auch zu verstehen, daß ein Trägerzusatz, der zu einer Vergrößerung der Gesamtoberfläche führt, keinen ungünstigen Einfluß auf die Aktivität ausübt.

Geht man dagegen von der Vorstellung einer einheitlichen Oberfläche aus, an der die Veränderung der Adsorptionswärme mit der Belegungsdichte durch die Wechselwirkung der adsorbierten Molekeln untereinander und mit dem Elektronengas des Metalls verursacht wird,

<sup>58</sup>) L. CH. FREIDLIN u. K. G. RUDNEWA, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **91**, 569 (1953).

<sup>59</sup>) O. BEECK, W. A. COLE u. A. WHEELER, Discuss. Faraday Soc. **8**, 314 (1950).

so muß man alle bereits adsorbierten Molekeln, unabhängig von der Energie, mit der sie ursprünglich adsorbiert wurden, als energetisch gleichwertig betrachten, wobei ihre Adsorptionsfestigkeit der tatsächlichen Belegungsdichte entspricht.

Gehen wir bei der Betrachtung einer katalytischen Reaktion von einer zunächst vollständig mit Wasserstoff bedeckten Oberfläche aus, so wird dieser Wasserstoff entsprechend der großen Belegungsdichte nur schwach adsorbiert sein. Ein neu hinzutretender Reaktionspartner wird zunächst, da seine Konzentration an der Oberfläche null und die Adsorptionsenergie dementsprechend relativ groß ist, den Wasserstoff der Oberfläche verdrängen. Dabei nimmt die Adsorptionswärme des an der Oberfläche verbleibenden Wasserstoffs zu, die des Substrats allmählich ab, bis sie für beide gleich geworden und das Adsorptionsgleichgewicht an der Oberfläche erreicht ist. Dabei wird die Lage des Gleichgewichts von der Abhängigkeit der Adsorptionswärmen von den Belegungsdichten beider Komponenten bestimmt. An einer katalytisch aktiven Oberfläche müßte außerdem die Adsorptionsenergie im Gleichgewicht eine genügende Reaktionsfähigkeit der adsorbierten Molekeln sichern, die unter den hier angenommenen Voraussetzungen zunächst gleich reaktionsfähig wären.

Die Zahl der aktiven Zentren wäre bei dieser Betrachtungsweise der Zahl der Oberflächenelemente gleichzusetzen, die im Gleichgewicht von reaktionsfähigen Molekeln derjenigen Komponente besetzt sind, deren Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Legt man diese Vorstellung einer einheitlichen Oberfläche zugrunde, so wären unsere Versuchsergebnisse dahingehend zu deuten, daß das Adsorptionsgleichgewicht bei den Nickel-Eisen-Legierungen zugunsten der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Komponente, d. h. bei nullter Ordnung hinsichtlich des Zimtsäureesters zugunsten des Wasserstoffs, verschoben ist.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse läßt sich jedoch über diese beiden zur Diskussion gestellten Auffassungen noch keine Entscheidung treffen.

*Berlin, Institut für anorganische Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1960.