

KATALYSE

VOM STANDPUNKT

DER CHEMISCHEN KINETIK

VON

GEORG-MARIA SCHWAB

PRIVATDOZENT FÜR CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

MIT 39 FIGUREN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1931

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1931 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.**

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1931

ISBN-13: 978-3-642-47290-9

e-ISBN-13: 978-3-642-47722-5

DOI: 10.1007/978-3-642-47722-5

Vorwort.

Die Bedeutung des katalytischen Moments im chemischen Geschehen rückt in neuerer Zeit immer mehr in den Vordergrund des Interesses, angeregt besonders durch die Entwicklung der Technik von der einen, der wissenschaftlichen Biologie von der anderen Seite her. Mit dem damit zunehmenden Bedürfnis nach einer wissenschaftlichen Behandlung der Katalyse hat die Ausbildung der notwendigen Grundlagen der physikalischen Chemie im allgemeinen Schritt gehalten. Insbesondere die chemische Kinetik bildet schon auf dem heutigen Stande ihrer rasch fortschreitenden Entwicklung einen recht tragfähigen Unterbau. Zwar tauchen gerade jetzt in vermehrter Zahl hinter den gelösten alten die vertieften neuen Probleme auf, aber eben deshalb scheint ein Versuch lohnend, die Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik zusammenfassend abzuhandeln.

Es hätte hierbei weder dem verfügbaren Spielraum in Zeit und Raum, noch wohl einem Bedürfnis entsprochen, eine irgendwie umfassende oder gar erschöpfende Sammlung des Tatsachenmaterials in seiner erdrückenden Fülle zu geben. Ebensowenig sollen etwa alle älteren und neueren Deutungsversuche und Theorien katalytischer Erscheinungen referierend wiedergegeben werden. Es wurde vielmehr der Plan verfolgt, die für die Katalyse überhaupt und ihre verschiedenen Abarten geltenden Gesetzmäßigkeiten herauszuarbeiten und an ihnen die Prinzipien und Mechanismen zu erläutern und zu erhärten, nach denen katalytische Geschwindigkeitsbeeinflussungen möglich sind und vor sich gehen. Natürlich sind unsere Kenntnisse gerade hierüber vielfach noch un-abgeschlossen, und so kommt es, daß auf vielen Teilgebieten nicht fertige Erkenntnisse, sondern offene Probleme der Forschung im Vordergrund stehen. Es sollte eben im ganzen der gegenwärtige Stand der Fragen dargestellt werden. Wenn dabei einige theoretische Ansätze aus neuester Zeit nur mehr andeutungsweise erwähnt wurden, so soll damit nur gesagt sein, daß ihre Verbindung mit dem Experiment noch nicht abschließend vollzogen ist.

Überhaupt kann eine Behandlung der allgemeinen Grundlagen der Katalyse nur im engsten Zusammenhang mit den experimentellen Tatsachen erfolgen, und daher wurde das Schwergewicht auf die den Überlegungen zugrunde liegenden Beobachtungen gelegt. Das Tatsachenmaterial wurde nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, in welchem Umfang es zur Klärung der prinzipiellen Fragen des jeweiligen Teilgebietes beizutragen geeignet ist. Ein Werturteil über die große Masse nicht berücksichtigten Materials ist darin natürlich nicht enthalten. Um die

Darstellung nicht mit zu vielen Einzelheiten des Experiments (und auch der formalen Theorie) zu belasten, wurde in einem ausführlichen Register die benutzte Originalliteratur zusammengestellt.

Formelmäßige Darstellungen und Ableitungen wurden nach Möglichkeit nur dort verwandt, wo damit grundlegende und feststehende oder anders nicht formulierbare Gesetze ausgedrückt werden mußten. Im übrigen wurde versucht, die formale Theorie durch ihren begrifflichen Inhalt zu ersetzen. Dasselbe gilt von den Ergebnissen der theoretischen Physik, deren Aussagen über das elementare molekulare Geschehen ja immer stärker auf die Begriffe der Kinetik einwirken. Insbesondere konnten die Ergebnisse der modernen Quantenmechanik nur in dieser Weise verarbeitet werden.

Die spezielle Darstellung wird durch die homogene Gaskatalyse eingeleitet. Dieses früher recht kleine Gebiet, seit Erforschung der Kettenreaktionen äußerst rasch gewachsen, ist voller unbeantworteter Fragen und in steter Umbildung. Ein Querschnitt, wie er hier gelegt wird, ist notwendig zeitgebunden, und so kommt es, daß manches, was im Text als noch fraglich hingestellt wurde, heute bereits genauer bekannt ist. Um Ungleichmäßigkeiten zu vermeiden, wurde indes in diesem wie allen Teilen daran festgehalten, die Literatur nur bis ungefähr Herbst 1930 zu berücksichtigen.

Auf dem älteren Gebiet der Lösungskatalyse sind die Bahnen der Entwicklung bereits ruhiger geworden. Auch hier wurde vollständig auf die Originale zurückgegangen. Es erwies sich dabei, daß die Verschiedenartigkeit der Gesichtspunkte verschiedener Forscher auf diesem Gebiet eine Vergleichung ihrer Resultate oft erschwert. Immerhin wurde ein Kompromiß angestrebt, das die Vorarbeit zu einer später wohl leichter möglichen Synthese sein möge.

Fast die Hälfte des Buches nimmt die heterogene Katalyse ein. Hier konnte noch am meisten auf schon geleistete kompilatorische Arbeit aufgebaut werden. Die grundsätzlichen Fragen der Aktivierung durch den Katalysator, die auch für die homogene Katalyse in gleicher Weise gelten, haben gerade bei der heterogenen die weitestgehende Beantwortung gefunden und stehen daher neben der Struktur der Grenzflächen im Vordergrund der Behandlung. Eine gewisse Subjektivität des Standpunkts besonders in diesem Abschnitt möge als sachlich unvermeidbar entschuldigt werden.

Der letzte Abschnitt gibt einen ganz kurzen Überblick über die Katalyse durch Enzyme und im Organismus, soweit sie vom Standpunkt der Kinetik zu betrachten und kinetisch mit der Katalyse *in vitro* verknüpft ist. Dieser Abschnitt kann naturgemäß nur Andeutungen und Hinweise bringen, aber keine wirkliche Besprechung des Materials, zumal Bücher erster Autoren über die Gebiete vorliegen. Hinsichtlich der Rolle der Katalyse in der Technik endlich wurde auch auf eine solche kurze Übersicht verzichtet, da sie nicht in den logischen Rahmen des Buches gehören würde. Auch hier kann auf mehrere neueste Spezialwerke deutscher und englischer Sprache (H. BRÜCKNER, HILDITCH, TAYLOR-RIDEAL) verwiesen werden.

Vorausgesetzt wird bei dem Leser die Beherrschung der Chemie und auch der Prinzipien der physikalischen Chemie, einige Physik und elementare mathematische Kenntnisse. Auf diesem Boden hofft der Verfasser, sich sowohl Chemikern und Physikern, wie auch Biologen auf diesem gemeinsamen Grenzgebiet verständlich gemacht zu haben. Möge das Buch allen, die an der Katalyse, sei es als Spezialgebiet, sei es als Nebenerscheinung auf andern Gebieten, interessiert sind, die gesuchten physikalisch-chemischen Aufschlüsse liefern und damit Nutzen stiften! Für etwaige Anregungen, Wünsche und Verbesserungen werde ich den Herren Fachgenossen stets dankbar sein.

Den Herren Dr. U. HEYDE und Dr. L. RUDOLPH, die mich bei Herstellung des Literaturverzeichnisses aufopfernd unterstützten, sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

München, den 2. Juni 1931.

GEORG-MARIA SCHWAB.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Geschichtliches: Älteste Anwendungen. — Mittelalter. — BERZELIUS. — OSTWALD. — Neueste Entwicklung. — Definitionen	1
Allgemeines: Bedeutung der Definitionen. — Reaktionsgeschwindigkeit. — Der neue Reaktionsweg. — Ideale Katalyse. — Katalyse und Gleichgewicht. — Stoffeinteilung	6
Homogene Gaskatalyse.	16
Vorbemerkungen	16
A. Einfach verlaufende Gasreaktionen	16
Katalyse durch Zwischenreaktionen: Allgemeine Theorie. — Beispiele	16
Katalyse durch lokalisierte Aktivierung: Jodkatalyse des Ätherzerfalls	20
Katalyse durch Energieübertragung: Bedingungen. — Wasserstoffkatalyse des Ätherzerfalls	22
Ermöglichung von Reaktionsketten	25
Negative Katalyse	26
B. Kettenreaktionen: Begriff und katalytische Beeinflussbarkeit	27
1. Positive Kettenanalyse	28
Spurenkatalyse: Wirkungen extremer Trocknung	28
Zwischenreaktionen: N_2O_5 -Katalyse des Ozonzerfalls. — Knallgas- und Chlorknallgaskette	30
Katalyse von Ketten durch Resonanz: Grundsätzliches. — Ozonzerfall. — Trockenes Chlorknallgas. — Wirkungsquerschnitt	34
Katalyse am Kettenbeginn: Phosgenzerfall. — Chlorkatalyse des Ozonzerfalls. — Primärvorgang beim Chlorknallgas. — Theorie der Explosion. — Zündungskatalyse durch NO_2	36
Katalyse durch Verlängerung der Ketten: Diffusionshemmung durch Fremdgase	42
2. Negative Kettenkatalyse	43
Negative Kettenkatalyse durch positive Dreierstoßkatalyse: Das Dreierstoßpostulat. — Seine Beweise. — Bromwasserstoffbildung	44
Negative Katalyse durch Kettenabbruch: Chlorknallgas. — Ozonzerfall	46
Klopffeinde: Die Erscheinungen. — Theorie	47
Homogene Katalyse in Lösung.	51
Vorbemerkungen: Verbreitung. — Dislokation oder Zwischenverbindung	51
Kinetik bei Zwischenreaktionen	54
Aus Zwischenreaktionen vorausberechenbare Katalysen	59
1. Die Jodionenkatalyse des Hydroperoxydzerfalls.	59
2. Die Jodionenkatalyse der Hydroperoxyd-Thiosulfatreaktion	61
Selektive Katalyse: Lenkung durch Molybdänsäure	62
Verstärkung zweier Katalysatoren: Das System Kupfer-Eisen. — Seine formale Theorie. — Scheinbare Verstärkung	63
Grundtatsachen der Ionenkatalyse.	68
Die Proportionalität mit der Ionenkonzentration	68
Die wirksame Form des Katalysators: Solvatisierte H^+ -Ionen. — Veresterungen in Alkohol. — Ihre Hemmung durch Wasser. — Diazotessigester	69
Die „duale Theorie“ der Katalyse: Katalyse durch undissoziierte Säuren. — Molekelkatalyse und Säurestärke. — Anionenkatalyse. — Bestimmung der Konstanten. — Die katalytische Kettenkurve	77

	Seite
Die Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen: Das vorgelagerte Gleichgewicht. — Gleichung der Kettenkurve. — Frage der Beweisbarkeit. — Allgemeine Schlüsse.	88
Der Protonenmechanismus der Säure-Basenkatalyse: Prototropie. — Definition von Säure und Base. — Mutarotation. — Elektronische Theorie. — Kinetische Analyse. — Katalytische Wirkung und Protonenaffinität	93
Die katalytische Salzwirkung: Definition	102
Die primäre Salzwirkung: Aktivitätskoeffizienten. — Einführung der Aktivitäten nur der Ausgangsstoffe. — Der kritische Komplex. — Bestätigungen. — Beziehungen zur DEBYESchen Theorie. — Exponentieller und linearer Salzeffekt. — S-Komplex und Konzentrationshypothese. — Ableitung aus Stoßzahlen	102
Die sekundäre Salzwirkung: Salzwirkung durch Zwischenreaktion. — Salzfehler und duale Katalyse. — Veränderung des Dissoziationsgleichgewichts. — Sicherstellung der früheren Ergebnisse	114
Der Einfluß des Lösungsmittels: Allgemeines. — Aktivität und Löslichkeit. — Geschwindigkeit und Löslichkeit der Ausgangsstoffe. — Der Endstoffe. — Einführung des kritischen Komplexes. — Mediumfaktor. — Deformationskatalyse des Mediums. — Aktivierungswärme. — Zusammenhang mit Mediumseigenschaften	118
Negative Katalyse in Lösungen: Sulfitoxydation. — Beseitigung des pos. Katalysators. — Eines Zwischenstoffes. — Antioxygene. — Notwendigkeit von Ketten. — Beweis der Kettenreaktion	126
Heterogene Katalyse.	133
Vorbemerkungen: Eigenheiten. — Modellvorstellung. — Deformation in der Grenzfläche. — Stoffeinteilung	133
Die Adsorption: Oberflächenenergie und Bindungskräfte. — Kapillarkondensation. — Adsorption durch chemische Kräfte. — Trennung beider. — Kinetische Ableitung der Adsorptionsisotherme. — Thermodynamische Ableitung; zweidimensionales Gas. — Gemischadsorption. — Zweidimensionale Flüssigkeiten und Krystalle. — Elektroneninterferenzen im Adsorbat. — Gesamte und chemisch wirksame Adsorption	136
Die Adsorptionswärme: Berechnung aus dem Temperaturkoeffizienten. — Kalorimetrische Bestimmung. — Abfall mit steigender Belegungsdichte. — Anomalien, Maxima usw. und ihre Deutungen. — Zahlenwerte. — Oberflächenverbindungen. — Differenziertheit der Oberflächen. — Grenzen der Auswertbarkeit	147
Kinetik heterogener Katalysen: Geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgänge. — Geschwindigkeitsgleichungen: I. bei einem, II. bei zwei Ausgangsstoffen. — Hemmung. — Zweidimensionale Diffusion. — Abreagieren unimolekularer Schichten. — Binäre Adsorption ohne Verdrängung. — Spezifität der wirksamen Flächenteile. — Aktive Linien	154
Aktivierung des Substrats: Wege zur Erforschung	164
Temperaturkoeffizient und Aktivierungswärme: Zusammenhang. — Scheinbare und wahre Aktivierungswärme. — Einfluß der Adsorptionswärmen	164
Die Herabsetzung der Aktivierungswärme: Geringer Einfluß der Verdichtung. — Adsorptionswärme des aktivierten Zustandes. — Dissoziation des Adsorbats. — Quantenmechanische Theorie der Aktivierung. — Dissoziation und Dehnung. — Multipletttheorie. — Spaltungen bei Hydrierung. — Einfluß des Atombaus. — Der aktive Zustand des Wasserstoffs	168
Zwischenverbindungen: Abreagieren des zweidimensionalen Krystalls. — Gasaufnahme durch Eisen. — Hydroperoxydspaltung durch Silber. — Kontaktschwefelsäure	176
Andere Mechanismen der Kontaktkatalyse: Orientierung. — Keimbildung. — Dreierstoßkatalyse. — Erleichterung der wellenmechanischen Resonanz	178

	Seite
Selektive Katalyse: Beziehung zum Gleichgewicht. — Stoffeinteilung	181
Folgereaktionen: Ätherbildung. — Äthylaminbildung. — Ammoniak- verbrennung	182
Nebenreaktionen: Beispiele. — Einfluß der „Phase“. — Argumente für differenzierte Oberflächen. — Schutzvergiftung	184
Vergiftung: Allgemeines. — Bleibende Vergiftung. — Oberflächenver- bindungen. — Vorübergehende Vergiftung. — Reversible Oxydation von Eisenkontakten. — Adsorptionsvergiftung. — Isotherme für das Gift. — Temperaturkoeffizient. — Abstufung der Giftadsorption. — Selektive Vergiftung. — Schlußfolgerungen	186
Der Zustand eines Katalysators: Oberflächenentwicklung und ihre Messung. — Sinterung. — Herstellungsbedingungen	191
Die „aktiven Zentren“: Argumente. — Die TAYLORSche Theorie. — Direkte Beweise. — Verteilung der Zentren. — Gegensatz der Energie- verteilung zur katalytischen Aktivitätsverteilung. — Bestimmung der Verteilungsfunktion. — Erklärung der konstanten Aktivierungswärmen. — Zusammenhang von Aktivität und Aktivierungswärme. — Modellmäßige Definition der aktiven Zentren. — Energetische Argumente für die Krystallkanten u. dgl. als Aktivzentren.	193
Mischkatalysatoren: Definition. — Ionengitter als Mischkatalysatoren. — Stimulierungen. — Verstärkung. — Beispiele. — Strukturelle Ver- stärkung. — Modellkontakte. — Verstärkung, Überschußenergie und Mischphasenbildung. — Phasengrenzlinien. — Synergetische Verstärkung. — Der Temperaturkoeffizient als Unterscheidungsmerkmal. — Sekundäre Verstärkungsmechanismen	203
Heterogene Kettenkatalyse: Heterogene Bildung von Reaktions- zentren. — Wandzündung des Knallgases. — Impulsvorgänge am Kata- lyзатор. — Reaktionskinetische Argumente	213
Negative heterogene Katalyse: Wandhemmungen. — Spezifität. — Diffusionsgesetze und Kettenkinetik	216
Katalyse an festen Substraten	220
Gase als Katalysatoren	220
Flüssige Katalysatoren	221
Feste Katalysatoren: Autokatalyse. — Kinetik. — Thermodynamische Lokalisierung an Phasengrenzen. — Keimwirkungs- und chemische Katalyse	221
Mikroheterogene und Bio-Katalyse: Kolloide Metalle und Enzyme. — Her- stellung, stoffliche Natur und Reinigung. — Kinetik. — Adsorptionsiso- therme und Massenwirkungsgesetz. — Hemmung. — Einfluß der Wasser- stoffionenkonzentration. — Vergiftung. — Verstärkung. — Synergie. — Selektivität. — Anorganische Fermente. — Lebensvorgänge	227
Literatur	235
Namenverzeichnis	244
Sachverzeichnis	247