

Zusammenfassung.

Im Vorhergehenden ist somit gezeigt worden, wie sich nach einfachen geometrischen Prinzipien die zueinander isomorphen Schwingungstypen, gebunden an Einzelsymmetrieelemente, ableiten und darstellen lassen. Auf diese Weise erhält man zugleich die Schwingungssysteme der Klassen C_1 , C_s , C_i , C_2 , C_3 , allgemein C_p und C_m , sowie die von S_m , S'_{2p} und S_{2p} . In der zweiten Mitteilung wird gezeigt werden, wie sich daraus die Schwingungstypen und Charakterendarstellungen für irgendeine als Gruppe mögliche Kombination von Symmetrieelementen ableiten lässt. In drei Haupttabellen (digonales und wirtelige Systeme, kubisches und ikosaedrisches System) lässt sich das gesamte für die Molekelspektroskopie grundlegende, von der Symmetrie der Molekeln abhängige und zu den Auswahlregeln führende Material zusammenstellen und nach Kenntnis weniger Symmetriesätze jederzeit für irgendeinen Einzelfall rekonstruieren. Für jede Grundsymmetrie ist sofort Art und Zahl der zugeordneten Klassen des Schwingungssystems angebar.

Krystalchemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule und der Universität Zürich.

102. Über die katalytische Bildung von Vinylchlorid an Metallsalzkontakten

von F. Patat und P. Weidlich.

(21. XII. 48.)

Einleitung, Problemstellung.

Die Bildung von Vinylchlorid aus Acetylen und Salzsäure an quecksilberhaltigen, speziell sublimathaltigen Kohlekontakten verläuft technisch so spezifisch und zufriedenstellend, dass die grosse Flut von Patenten, die Chloride des gesamten periodischen Systems als Träger der katalytischen Aktivität beschreiben, in erster Linie das Umgehungsinteresse an den Ursprungspatenten zum Ausdruck bringen. Auch die wenigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen bestätigen die Güte der quecksilbersalzhaltigen Kontakte, ohne freilich quantitative Aufschlüsse über ihre Sonderstellung zu geben. So zeigen *Dalton* und *Wibaut*¹⁾, dass die katalytische Wirkung von Sublimat in entscheidendem Masse mit dem Aufbringen auf einen Träger verknüpft ist, da Mercurichloridkristalle nur sehr geringe, Sublimat-

¹⁾ R. 53, 489 (1934).

dampf praktisch gar keine katalytische Wirkung, verglichen mit Sublimat auf Silikagel, bei der üblichen Arbeitstemperatur von 200° haben. Ferner bestätigen *Fierz-David* und *Zollinger*¹⁾ am Silikagel als Träger die spezifische einmalige Wirkung von Sublimat gegenüber allen anderen Metallchloriden in voller Analogie zu den oben erwähnten technischen Erfahrungen mit Kohlekontakten.

Diese Feststellung war insofern für unsere Fragestellung nach den quantitativen Zusammenhängen dieser Katalyse von Wichtigkeit, da sich nach wenigen Vorversuchen bereits gezeigt hatte, dass an Kohle als Träger nicht hinreichend übersichtliche und eindeutige Verhältnisse geschaffen werden können. Die Kohle reduziert nämlich in schwer übersehbarer und komplexer Weise die Metallchloride, so dass man immer mit den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Metalles und dem Metall selbst auf dem Kohlekontakt zu rechnen hat²⁾. Daneben bedingt die grosse innere Oberfläche der Kohle eine Adsorption der gerade nicht an der Reaktion beteiligten Stoffe, die die Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit erheblich erschwert und ungenau gestaltet.

Dies war auch der Grund, dass wir schliesslich nicht Silikagel als Träger wählten, sondern die Metallsalze auf Tonscherben aufbrachten. Die daran adsorbierten Mengen lagen gerade in der für den Reaktionsablauf notwendigen Grössenordnung, waren also noch so gross, dass durch den Reaktionsablauf keine Verarmung an Reaktionspartnern bemerkbar wurde, umgekehrt schon so klein, dass die Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte sich mit einer Geschwindigkeit einstellten, die den Ablauf der Reaktion nicht störte. Die relativ kleinen adsorbierten Mengen ermöglichten es auch, den Einfluss der Adsorptionswärmen praktisch auszuschalten und den Umsatz tatsächlich bei möglichst definierter Temperatur und gleichmässig über den ganzen Reaktionsraum verteilt zu erreichen, eine entscheidende und selten erfüllte Voraussetzung für die quantitative Auswertung der Messergebnisse.

Anordnung und Durchführung der Versuche.

Die einfache Messapparatur wird durch Fig. 1 wiedergegeben. Sie besteht abgesehen von der Reinigung und Trocknung der Versuchsgase aus zwei 500 cm³ Büretten, die durch das Reaktionsröhrchen von ca. 20 cm³ Inhalt verbunden sind, das den Kontakt enthält und zwischen 30 und 300° auf jeder gewünschten Temperatur auf $\pm 1^\circ$ genau gehalten werden konnte. Die Füllung des Röhrchens bestand bei allen Versuchen mit Ton als Kontaktträger, aus 3,4 g Kontakt, entsprechend einem Volumen von 1,7 cm³, und 1,2 g Glaswolle, entsprechend einem Volumen von 0,5 cm³, woraus sich ein Gesamtreaktionsvolumen von 18,8 cm³ ergibt, 15,9 cm³ innerhalb des Ofens, 2,9 cm³ auf beiden Seiten

¹⁾ *Helv.* **28**, 1125 (1945).

²⁾ Speziell für das System $\text{Hg}/\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}/\text{Aktivkohle}$ haben wir ausführliche Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen durchgeführt, die in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollen.

des Ofens. Die als Träger verwendeten Tonscherben aus weissem porösem Tonteller (Nutschenteller) waren in 2 Siebgrößen von 0,65 und 1,5–1,6 mm klassiert und mit Salzsäure und Wasser erschöpfend extrahiert worden. Der Tonkontakt wurde in allen Versuchen pro 100 g mit 26,7 Millimol des Metallsalzes beladen, dessen katalytische Wirksamkeit geprüft werden sollte. Die Beladung geschah aus wässriger Lösung des Salzes, gegebenenfalls durch wiederholtes Tauchen.

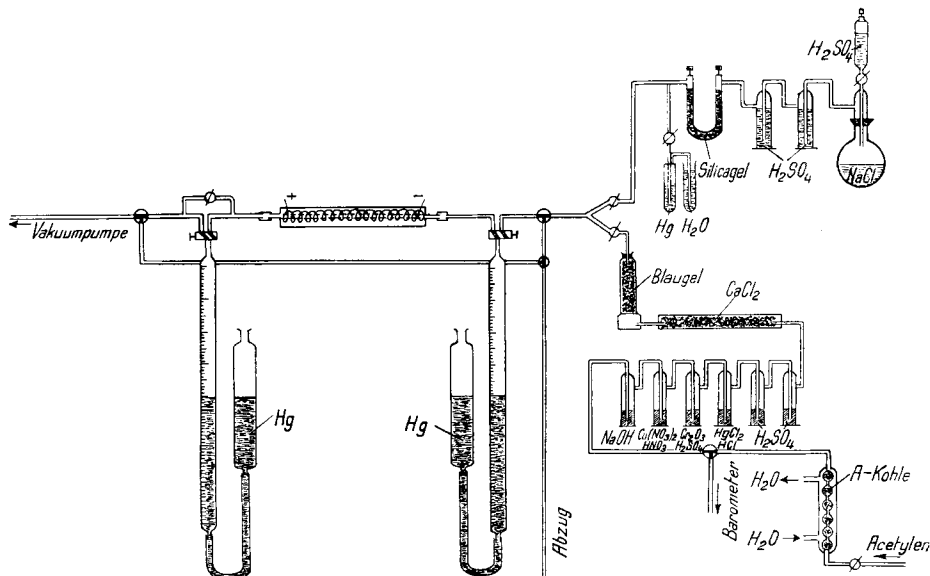


Fig. 1.

Schematische Skizze der Messapparatur.

Alle Versuche wurden mit einem Gasgemisch aus gleichen Teilen trockenen Salzsäure- und Acetylen-Gases durchgeführt. Von diesem Gemisch wurden in die rechte Bürette 350 cm³ eingefüllt, das Reaktionsrohr auf die Temperatur gebracht und nun liess man zwischen den Büretten das Gasgemisch hin und her strömen. Alle paar Minuten, wenn das Gasgemisch wieder in der rechten Bürette war, wurden Zeit und Menge abgelesen. Diese Art der Versuchsdurchführung erfordert keine genaue Einhaltung der Strömungsgeschwindigkeit, solange die Umsatzgeschwindigkeit langsam gegen die Diffusion und Adsorption der Gase am Kontakt ist und der Temperaturengleich hinreichend rasch erfolgt. Die jeweilige Volumendifferenz an der Bürette wurde je nach der Temperatur des Reaktionsrohres korrigiert und gibt dann gemäss der Gleichung $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ unmittelbar die Ab- bzw. Zunahme jedes Reaktionspartners.

Da der Kontakt eine zum Teil beträchtliche Abnahme seiner Wirkung zeigte, wurden die Zeit und Art des Abpumpens zwischen den Versuchen möglichst vergleichbar gehalten.

Einige Vergleichsversuche mit Aktivkohle als Träger mussten etwas abgeändert durchgeführt werden. Das Reaktionsröhrchen enthielt wegen der starken Adsorption der Kohle nur 1 g Kohlekontakt. Der Kontakt wurde mit Salzsäuregas vorbelegt, um die Schwankung der Reaktionstemperatur durch die beträchtliche Adsorptionswärme zu vermeiden. Die rund doppelt so grosse Adsorptionsfähigkeit des Vinylchlorids (51 cm³/g Sublimatkohlekontakt bei 100°, 25 cm³/g bei 150° und 710 mm Gleichgewichtsdruck gegen 28 cm³/g bzw. 12,5 cm³/g, für HCl (C₂H₂ praktisch gleich dem HCl, aber bei dieser Temperatur an Kohle wegen Polymerisation nicht mehr messbar)) wurde bei der Volum-

messung berücksichtigt. Die verwendete Aktivkohle war mit Wasser und Salzsäure erschöpfend extrahierte Gasmaskenkohle. Aschengehalt (0,8%¹). Art des Kornes: Zylinder, Höhe 2,4 mm, Durchmesser 1,55 mm (Mittelwerte). Gewicht von 1000 Teilchen 2,65 g entsprechend einem Schüttelvolumen von 7 cm³. Die Beladung der Kohle betrug auch 26,7 Millimol Metallsalz/100 g Kohle.

Versuchsergebnisse.

a) Adsorptionsmessungen an Sublimat-Tonkontakten.

In der beschriebenen Apparatur wurden als Unterlagen für die folgenden kinetischen Messungen eine Reihe von Adsorptionsmessungen durchgeführt. Dabei wurde das Reaktionsrohr auf die Mess-temperatur gebracht, das zu adsorbierende Gas beigegeben und die Adsorption am Kontakt in Abhängigkeit von dem jeweils eingestellten Druck als Volumsdifferenz an der Bürette abgelesen.

Die folgenden Tabellen 1a, b, c zeigen die Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen und Gleichgewichtsdrucken. Die adsorbierten Mengen pro Gramm Sublimat-haltigen Ton ($v_{\text{ads.}}^0$) sind in cm³ bei Normalbedingungen (0°, 760 mm Hg) angegeben.

Man entnimmt den Tabellen, dass die Adsorption gering ist, nur etwa 1/10—1/20 der Adsorption an Kohlekontakten (siehe oben), dass die 3 Gase HCl, C₂H₂, C₂H₃Cl kleinere Unterschiede in der Adsorption zeigen als dort und dass das Salzsäuregas merkbar stärker adsorbiert wird als Acetylen.

Tabellen 1a, b, c.

Adsorption an Sublimat-Tonkontakt (26,7 Millimol HgCl₂/100 g Ton).

a) Von Salzsäure.

Temp. Druck	23°	78°	148°	180°
$v_{\text{ads.}}^0$ cm ³ /1 g Kontakt				
330	3,11	1,49	0,785	0,633
520	3,72	2,05	0,987	0,860
615	4,22	2,38	1,09	0,962
710	4,48	2,46	1,29	1,112
805	4,73	2,68	1,47	1,215
900	4,98	2,73	1,62	1,39
1090	5,62	3,06	1,82	1,64

- ¹⁾ Vergleichswerte: Aktivkohle Merck Asche 4,3%
 Carbotor „ 8,7%
 Supersorben „ 2,2%
 Aktivkohle Kahlbaum „ 2,5%
 verwendete Gasmaskenkohle „ 8,8%
 nach Extraktion mit Wasser „ 2,1%
 und mit Salzsäure „ 0,8%

b) Von Acetylen.

Temp. Druck	23°	80°	148°	180°
$v_{\text{ads.}}^0$, cm ³ /1 g Kontakt				
330	2,35	1,01	0,607	0,506
520	3,09	1,39	0,860	0,684
615	3,22	1,54	1,112	0,785
710	3,67	1,75	1,19	0,860
805	3,84	1,92	1,34	0,962
900	4,10	2,02	1,44	—
1090	4,48	2,35	1,69	1,265

c) Von Vinylchlorid.

Temp. Druck	23°	81°	149°	188°
$v_{\text{ads.}}^0$, cm ³ /1 g Kontakt				
330	3,55	1,65	0,785	0,633
520	4,10	2,10	1,24	0,885
615	4,68	2,45	1,42	0,987
710	5,11	2,78	1,57	1,08
805	5,50	2,98	1,87	1,37
900	5,62	3,19	1,90	1,57
1090	6,83	3,62	2,33	1,85

Die Werte der Tabelle graphisch aufgetragen ($\log. p$ gegen $\log. v^0$) ergeben lineare Isothermen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Isothermen errechnen sich mittlere Adsorptionswärmen von ca. 3500 cal/mol.

Diese Adsorptionswärmen betragen rund die Hälfte der Vergleichbaren Adsorptionswärmen, die wir an dem entsprechenden Sublimatkohlekontakt fanden und bieten damit einen weiteren Hinweis auf die bereits betonte geringere Adsorptionsfähigkeit des Sublimat-Tonkontaktes.

b) Kinetische Messungen.

Die Tabelle 2 (S. 788) gibt ein Verzeichnis der vorgenommenen Messungen.

Um möglichst platzsparend berichten zu können, sei nur eine charakteristische Messungsreihe im Einzelnen wiedergegeben. Damit soll vor allem eine experimentelle Schwierigkeit aufgezeigt werden, die durch die rasche Ermüdung des Katalysators hervorgerufen wurde und anfangs eine quantitative Auswertung unmöglich erscheinen liess.

Tabelle 2.

Verzeichnis der vorgenommenen Messungen.

Nr.	Katalysator	Temperatur
I —20	Ton-HgCl ₂	120°
A1 —A10	Ton-HgCl ₂	80°
B1 —B20	Ton-HgCl ₂	22°
B21—B40	Ton-HgCl ₂	50°
C1 —C19	Ton, rein	20°
C20—C28	Ton-Hg	20°
D1 —D15	Ton, rein	20°, 60°, 130°—170°
D16—D18	Ton-Hg	60°
E1 —E5	Ton-HgCl ₂	60°
F1 —F14	Ton-HgCl ₂	24°, 40°, 60°
G1 —G11	Ton-HgCl	120°—160°
H1 —H8	Ton-CuCl ₂	120°—160°
I1 —I9	Ton-CuCl ₂	120°—160°
K1 —K6	Ton-CuCl	120°—160°
L1 —L6	Ton-HgCl-HgCl ₂	23°—70°
M1 —M7	Ton-PtCl ₄	60°—120°
—	Ton, rein	130°—170°
N1 —N5	Ton-NiCl ₂	120°—160°
O1 —O5	Ton-FeCl ₃	120°—160°
P1 —P6	Ton-BaCl ₂	120°—166°
Q1 —Q6	A-Kohle, rein	70°, 120°—160°
R1 —R2	Ton-Cu	120°, 160°
S1 —S4	Ton-Hg	120°—160°
T1 —T6	A-Kohle-Hg	100°—140°
U1 —U3	A-Kohle-HgCl ₂	100°—127°
V1 —V5	Ton-CdCl ₂	120°—160°

Die nebenstehende Fig. 2 zeigt 8 von 20 hintereinander ausgeführten Messungen an einem Sublimat-Tonkontakt bei 120°. Aufgetragen ist auf der Ordinate der Logarithmus der jeweiligen Summe der Konzentration von Acetylen und Salzsäure ($c_A - c_X$), auf der Abszisse die Zeit t in Minuten. Dabei ist für $t = 0$ und $c_X = 0$ die Anfangssummenkonzentration $c_A = 100$ gesetzt worden. c_X ergibt sich nach der Gleichung $C_2H_2 + HCl = C_2H_3Cl$ aus der gemessenen prozentualen Volumenabnahme des Gasgemisches durch Multiplikation mit 2.

$$c_A - c_X = c_A - 2 \Delta v \cdot v_A.$$

Man entnimmt aus der Schar der Geraden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Versuch zu Versuch rasch abnimmt. Die Zeiten, die dem halben Umsatz entsprechen, die sogenannten Halbwertszeiten, liegen zwischen $2\frac{1}{2}$ und über 100 Minuten. Der Kontakt ermüdet sich also durch Sublimation des HgCl₂ erschreckend schnell.

Positiv hervorzuheben ist die saubere erste Ordnung, nach der die Reaktion abläuft, unabhängig von der Ermüdung des Katalysators. Diese einfache Gesetzmässigkeit, die wir auch für alle anderen Katalysatoren, sowohl Metallsalze als auch reine Aktivkohle, fanden, war der Grund, dass wir den Versuch einer quantitativen Auswertungsmöglichkeit nicht aufgaben und schliesslich tatsächlich das experimentelle Material vergleichend zusammenstellen und diskutieren konnten.

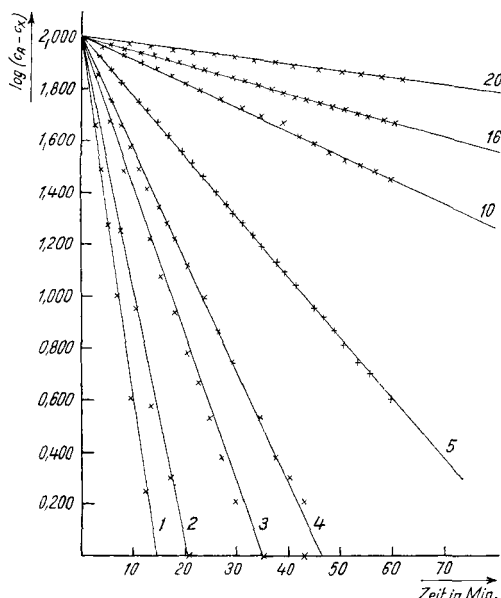


Fig. 2.

Umsatz $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.
 Ton- HgCl_2 $t = 120^\circ$ 1—20.

Als Gegenmassnahme gegen die „Ermüdung“ wählten wir einmal eine möglichst tiefe Arbeitstemperatur. Abgesehen davon führten wir die Messungen bei 3 Temperaturen, die je $20\text{--}30^\circ$ auseinanderlagen, so durch, dass wir zunächst bei der höchsten Temperatur einen Versuch machten, anschliessend die Temperatur senkten und bei den beiden niedrigeren Temperaturen massen. Dann wurde wieder die höchste Temperatur eingesetzt und das Spiel wiederholt. Dabei zeigte sich, dass zwar die Absolutgeschwindigkeiten schrittweise abnahmen, die prozentuale Änderung der Geschwindigkeit mit der Temperatur aber konstant blieb. Wir waren dadurch in der Lage, für jeden Katalysator einen konstanten Wert der Aktivierungsenergie zu gewinnen.

Die folgenden beiden Figuren erläutern die Auswertung des Verfahrens wieder anhand des Sublimattonkontaktes.

Fig. 3 zeigt die durchgeführten Reihemessungen und die Aktivitätsverluste des Katalysators bei den gewählten tiefen Temperaturen, zu deren Verständnis noch zu bemerken ist, dass die Hauptverluste zwischen den Versuchen auftreten. Fig. 4 zeigt die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nach der beschriebenen Weise. Aufgetragen wurde dabei $\log k$ gegen $1/T$ (den reziproken Wert der absoluten Temperatur). Die Geschwindigkeitskonstante k kann dabei entweder aus der Reaktionsgleichung für erste Ordnung

$$k = 1/t \ln [c_A(c_A - c_X)]$$

oder einfacher noch nach

$$k = \ln 2/t_{\frac{1}{2}} = 0,69313/t_{\frac{1}{2}}$$

berechnet werden, wobei die Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ als Zeit des halben Umsatzes aus der graphischen Auftragung nach Abbildung 3 unmittelbar abgelesen wird.

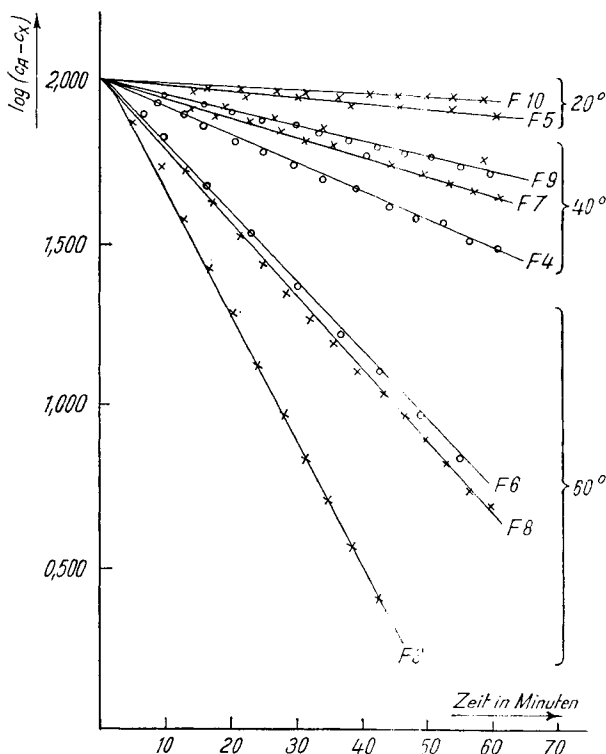
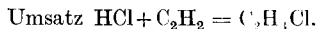


Fig. 3.



Ton-HgCl₂ $t = 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ F 3—F 12.

Man sieht aus der Abbildung 4 die behauptete Übereinstimmung in der Aktivierungsenergie der hintereinander durchgeführten Versuchsreihen. Darüber hinaus ist es möglich, den systematischen Fehler in der Aktivierungsenergie abzuschätzen. Ausschlaggebend für den Grad des Aktivitätsverlustes des Katalysators und damit für die Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit ist offensichtlich die höchste Reaktionstemperatur. Die Geschwindigkeit bei dieser Temperatur ist also relativ die am meisten gedrückte, woraus sich eine systematische Stauchung der Aktivierungsenergie diskutieren liesse.

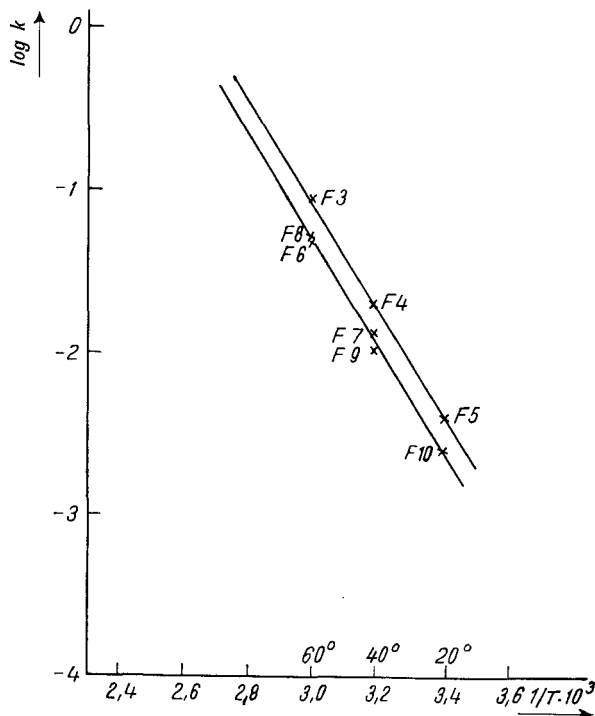
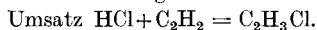


Fig. 4.



Ton-HgCl₂ $t \sim 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ F 3—F 12.

Zur Illustration des totalen Aktivitätsverlustes dieser Versuchsreihe sei noch angeführt, dass 20 Versuche an einem gleichbeschaffenen Kontakt (Serie B₁—B₂₀), die bei Zimmertemperatur hintereinander ausgeführt wurden, praktisch ohne Änderung der Geschwindigkeit von Versuch zu Versuch im Mittel um 30% schneller liefen.

Allzu gross können also alle diese Fehler nicht sein, da die gefundene Reaktionsordnung bei allen Versuchen gleich und bis zum praktisch vollständigen Umsatz konstant blieben und da wir die tiefste Temperatur so wählten, dass der Aktivitätsverlust bei hintereinander durchgeführten Versuchen, wie eben gesagt, zu vernachlässigen war. Fiele aber der Fehler bei irgendeiner Temperatur in der Aktivierungsenergie aus dem Rahmen, so könnte sich keine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur mehr ergeben.

Um jedenfalls für eine Diskussion der Werte untereinander noch ein Weiteres zu tun, haben wir die Ermüdungsbedingungen der anderen untersuchten Katalysatoren durch geeignete Wahl der Temperaturstufen den wichtigsten und eingehendst untersuchten Sublimat-Tonkontakten angepasst. So wurden beispielsweise die am Ende der Tabelle 2 angeführten Versuche an Sublimat-Kohlekontakten aus dieser Überlegung heraus bei höherer Temperatur durchgeführt. Wir sind also sicher berechtigt, die gefundenen Werte zumindest relativ als quantitativ miteinander vergleichbar anzusehen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die folgende Tabelle 3 gibt summarisch alle Ergebnisse. Alle Werte gelten für die Temperatur von 120°. Die erste Spalte enthält die Art des Kontaktes, die zweite die Geschwindigkeitskonstante k in 1/Min. (soweit die Versuche bei anderen Temperaturen durchgeführt wurden T , ist k auf die Temperatur von 120° umgerechnet), die dritte Spalte die Halbwertszeit in Minuten und die letzte die Aktivierungsenergie E in kcal/Mol, aus der Temperaturabhängigkeit von k ermittelt.

Tabelle 3.

Kontakt	Geschw.-Konst. k in Min.^{-1}	Halbwertsz. $t_{\frac{1}{2}}$ in Min.	Aktivierungs- Energie E in Kcal Mol
Ton-HgCl ₂ . . .	1,6–2,3	0,3–0,4	14,6
Ton-HgCl-HgCl ₂ .	$8,7 \cdot 10^{-1}$	0,8	14,8
Ton-PtCl ₄	$9,0 \cdot 10^{-3}$	77	10,1
Ton-HgCl	$6,3 \cdot 10^{-3}$	110	10
Ton-CuCl ₂	$5,7 \cdot 10^{-3}$	120	9,5
Ton-FeCl ₃	$1,8 \cdot 10^{-3}$	385	11,5
Ton-BaCl ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	695	10
Ton-Hg	inaktiv	—	—
Ton-NiCl ₂	inaktiv	—	—
Ton-CuCl	inaktiv	—	—
Ton-Cu	inaktiv	—	—
Ton-CdCl ₂	inaktiv	—	—
A-Kohle-HgCl ₂ . .	$4,8 \cdot 10^{-1}$	1,5	14,6
A-Kohle-Hg	$4,3 \cdot 10^{-2}$	16	13,9
A-Kohle, rein . . .	$1,75 \cdot 10^{-3}$	395	9,6

Wir entnehmen der Tabelle, dass auf Ton als Träger Sublimat 100–1000mal wirksamer ist als die anderen untersuchten Salze. Kalomel ist wenig, metallisches Quecksilber überhaupt nicht wirksam. Die Wirksamkeit des Mischkontaktes HgCl₂/HgCl auf Ton entspricht genau dem Anteil des Sublimates. Die auf den ersten Blick abweichenden Ergebnisse auf Aktivkohle als Träger erklären sich aus der Oxydations- und Reduktionsfähigkeit der Kohle, wodurch, wie

bereits vorne ausgeführt, beim Vorliegen eines Metallsalzes oder Metalles mit allen Wertigkeitsstufen zu rechnen ist. Die auf rund ein Viertel reduzierte Geschwindigkeit an Sublimat-Kohlekontakt gegenüber dem entsprechenden Tonkontakt beruht auf der geringeren Beschickung des Reaktionsrohres (1 g Kohle- statt 3,4 g Tonkontakt) und möglicherweise auch auf einer teilweisen Reduktion des Sublimates zu Kalomel und Metall.

Auffallenderweise wird bei den Versuchen mit Sublimat, die am raschesten ablaufen, eine um rund 4,5 kcal höhere Aktivierungsenergie gefunden, gleichgültig, ob der Träger Ton oder Kohle ist¹⁾. Die 100–1000fache Geschwindigkeit ist damit nicht einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch die katalytische Wirkung des Sublimates zuzuschreiben, wie man erwarten könnte, sondern die Aktivierungsenergie der Reaktion ist im Falle von Sublimat noch um einen Betrag erhöht, der die Geschwindigkeit der Reaktion gegenüber den anderen Salzen auf rund 1/250 reduzieren müsste. Das bedeutet aber, dass der temperaturunabhängige Faktor a , der in der Geschwindigkeitskonstante $k^2)$ steckt, mindestens 10 000 mal günstiger bei der Sublimatkatalyse gegenüber anderen Salzen liegt.

Dieser Befund steht nicht vereinzelt da. Die heterogene Katalyse kennt eine ganze Reihe von Beispielen, die der Beziehung folgen³⁾:

$$\log a = E/x + C \quad x, C \text{ sind Konstanten}$$

Diese Beziehung besagt, dass die Reaktionsverzögerung, die eine höhere Aktivierungsenergie hervorruft, durch einen grösseren temperaturunabhängigen Faktor a ausgeglichen zu werden pflegt. Unsere Reaktion geht sogar über diesen Ausgleich hinaus, da ihre Geschwindigkeit bei steigender Aktivierungsenergie nicht nur nicht ab-, sondern sogar zunimmt.

Die physikalische Deutung dieser primär empirisch gefundenen Beziehung gelingt nach *E. Cremer*⁴⁾, wenn als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt die quantenmechanische Tunnelung eines oder mehrerer Elektronen mit in Betracht gezogen wird.

Ohne auf die Für oder Wider dieser ersten theoretischen Ansätze im Einzelnen einzugehen, wozu die experimentellen Unterlagen dieser

¹⁾ Diese Differenz stellt nach dem vorne über die Erschöpfung des Kontaktes Gesagten sicher eine untere Grenze dar, da die Werte der Aktivierungsenergie, je höher sie sind, um so eher gedrückt gefunden werden könnten und das Sublimat als das flüchtigste der Kontaktsalze die grösste systematische Drückung der Aktivierungsenergie erwarten liesse. Umgekehrt freilich stimmen die Werte an Ton und Kohle so gut überein, dass man bei dem beträchtlichen Unterschied in der Adsorptionsfestigkeit an Kohle und Ton kaum einen systematischen Fehler in der Aktivierungsenergie annehmen sollte.

²⁾ $k = a \cdot e^{-E/RT}$.

³⁾ *E. Cremer*, Z. physikal. Chem. [A] **144**, 231 (1929); s. dazu auch *F. H. Constable*, Proc. Roy. Soc. London [A] **108**, 355 (1925).

⁴⁾ *E. Cremer*, Exper. **4**, 349 (1948).

Arbeit auch nicht ausreichen, ergibt sich etwa folgendes Bild für unsere Reaktion. Aus chemischen Gründen wird man schliessen, dass das Acetylen mit dem Sublimat am Kontakt eine spezifischere Bindung eingeht, als mit den anderen Salzen¹⁾. Diese mehr oder weniger labile „Verbindung“ erfordert zur Ablösung des Acetylens und zu seiner Reaktion mit Salzsäure eine höhere Aktivierungsenergie. Gleichzeitig ist aber auch die Elektronensphäre des Acetylen-sublimatkomplexes stabiler fixiert und dadurch wird der notwendige Elektronenabtausch so begünstigt, dass der verzögernde Einfluss der höheren Aktivierungsenergie überkompensiert wird. Die gefundene erste Ordnung der Reaktion leuchtet jedenfalls auch bei diesem Reaktionsmechanismus — relativ stabile Fixierung von Acetylen an Salzionen am Kontakt und Abreaktion dieser „Verbindungen“ mit HCl — unmittelbar ein.

Für die Konstanz der ersten Ordnung bei allen Versuchen muss man nur annehmen, dass die „Ermüdung“ des Katalysators langsamer vor sich geht, als die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration abnimmt.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass die beschriebenen Versuche mit dem Ziel begonnen wurden, eine möglichst einfache und übersichtliche Prüfmethode (Betriebsanalyse) für die laufende Überprüfung von für den Betrieb hergestellten Katalysatoren zu schaffen. Die überraschend einfachen Befunde haben dann zur Abklärung der gewählten Reaktion in Einzelheiten geführt, wohl ein Grund mehr, diese apparativ und methodisch einfache Analyse auch für andere katalytische Verfahrensfragen heranzuziehen.

Zusammenfassung.

Es wird die Bildungsgeschwindigkeit von Vinylchlorid aus Acetylen und Salzsäure an Metallsalzkontakten (Träger Ton und Aktivkohle) quantitativ gemessen.

Sublimat katalysiert die Vinylchloridbildung 100—1000 mal besser als alle anderen wirksamen Salze (wie PtCl_4 , HgCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 , BaCl_2). Diese katalytische Wirkung beruht nicht auf der Herabsetzung der für die Reaktion notwendigen Energie (Aktivierungsenergie), sondern auf einer mehr als 10^4 -fach günstigeren Aktionskonstante.

Die beschriebene Arbeitsmethodik kann über den speziellen Zweck hinaus zur Serienprüfung von Katalysatoren dienen.

Innsbruck, Chemisches Institut der Universität;
Basel, Wissenschaftliche Abteilung der
Hoffmann-La Roche & Co. A.G.

¹⁾ S. d. D. L. Chapman und W. J. Jenkins, Soc. **115**, 847 (1919); Fierz-David und Zollinger, Helv. **28**, 1125 (1945).