

Geheim!

STICKSTOFF-ABTEILUNG
KL/Op.105

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne
des § 99 RStGB in der Fassung des Gesetzes
vom 24. April 1934 (RGBl. I S. 231 f.).

Oppau, den 1. Juli 1944. C.

2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbest.
derung als „Einschreiben“.
- B. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empf.
fängers unter gesichertem Verschluss.

Über

Eisenschmelzkontakte für CO - H₂ - Synthesen.
=====

Der Gegenstand vorliegenden Berichtes sind die Eisenkatalysatoren, die von Dr. Ed. Linckh, wohl in Anlehnung an die Ammoniakkatalysatoren, für die Synthesen aus CO + H₂ unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur entwickelt wurden. Diese werden in bekannter Weise aus metallischem Eisen unter Zusatz der gewünschten Zuschläge im Sauerstoffstrom erschmolzen. Die entstehenden harten und dichten Massen ähneln als reine Eisenoxyde stark natürlichen Erzen, besonders dem Magnetit.

I. Optische Untersuchungen.

Im Jahre 1936 stellte mir Herr Dr. Winkler die Frage, ob wohl auf mikroskopischem Wege eine Beurteilung der vorhandenen Schmelzkatalysatoren möglich sei und ob u.U. bei dieser Untersuchung irgendwelche Anhaltspunkte für die Wirksamkeit dieser Katalysatoren könnten gefunden werden. Dem Charakter dieser Kontaktmassen nach erschien es möglich, daß eine Untersuchung mit erzmikroskopischen Methoden Antworten auf die gestellten Fragen geben könnte.

Bis dahin waren von Herrn Dr. Linckh rund 1200 verschiedene Kontakte hergestellt worden, von denen der größte Teil Eisenschmelzkontakte waren. Es wurden hiervon die typischsten und interessantesten zur Untersuchung ausgewählt, hiervon Anschliffe hergestellt und mit einem behelfsmäßigen Erzmikroskop vorläufig untersucht.

Schon diese erste orientierende Untersuchung zeigte deutliche optische Verschiedenheiten der einzelnen Kontakte. Es war darauf zu hoffen, daß bei systematischer Untersuchung sich brauchbare Ergebnisse in Sinne der obigen Aufgabenstellung würden erzielen lassen.

Nach Beschaffung eines geeigneten Erzmikroskops wurde die geplante Untersuchung aufgenommen.

1.) Schmelzkontakte Dr. Linckh.

Die untersuchte Reihe umfaßte 44 Kontakte. Über die katalytische Wirksamkeit wurden keine Mitteilungen gemacht, um die optische Untersuchung unbeeinflusst zu lassen. Zum Vergleich wurden Anschliffe von natürlichem Hämatit und Magnetit herangezogen.

Mit bloßem Auge zeigen diese Kontakte das typische Aussehen von Schmelzkontakten wie die Ammoniakkontakte. Es sind dichte, harte und an der Oberfläche von splitterigem bis hackigem Bruch von grauer

Farbe mit leichtem rötlichem bis bläulichem Stich im frischen Bruch. Sie nehmen leicht bräunliche Anlauffarben an und zeigen manchmal mehr oder weniger starke weiße Ausblühungen.

Mit bloßem Auge schon lassen sich bei den meisten Kontakten Kriställchen erkennen. Die Blöcke der erstarrten Schmelzen enthalten meist ein oder mehrere Hohlräume (Schwundräume), die meistens mit z.T. wohlausgebildeten Kristallen oder Kristallskeletten ausgekleidet sind. Die vollkristalline Ausbildung ist schon mit der Lupe einwandfrei im groben Bruch erkennbar.

Bei der mikroskopischen Untersuchung ließen sich 3 getrennte Typen deutlich unterscheiden, die als Typ I, II und III bezeichnet wurden. Diese Art der Bezeichnung wird zur Charakterisierung der Kontakte benutzt. Bei Typ I liegen die Kristallkörner fest verwachsen aneinander, z.T. ineinander verzahnt. Es ist keinerlei "Bindemittel" vorhanden, d.h. keine die zwischen den Kristallen liegenden Klüfte erfüllende Substanz. Dies ist zum Unterschied davon bei den beiden folgenden Typen II und III der Fall. Hier sind die Kristalle durch feine Klüfte voneinander getrennt. Diese sind mit einem solchen "Bindemittel" erfüllt. Dies ist bei Typ II homogen-glassig ohne besondere Eigenheiten, während bei Typ III entweder in dem Glas feine Kriställchen erkennbar sind oder dieses völlig zu einem Gewirr feinsten Kriställchen "entglast" ist, wobei diese Kriställchen praktisch senkrecht zu den Klüftflächen stehen.

Ich möchte hiernach die Kontakte dieser beiden Typen als "Übersättigt" auffassen, d.h. die Menge der Zuschläge überschreitet das Aufnahme- oder Lösungsvermögen der magnetitischen Grundkristalle oder sie sind ihrer Art und Zusammensetzung nach dem Grundkristall so verschieden und fremd, daß nur eine eng beschränkte Aufnahme erfolgen kann. Hierbei scheinen einzelne Elemente als "Lösungsvermittler" zu wirken, d.h. bei ihrer Gegenwart erfolgt eine viel weitergehende oder vollständigere Einverleibung der Zuschläge in den Grundkristall, so daß das Bild des Types I entsteht. Diese Wirkung scheinen besonders die Elemente der Erdalkaligruppe, besonders Ca + Ba auszuüben.

Die Grundkristalle selbst zeigen fast stets eine mehr oder weniger starke, optische Anisotropie. Der eigentliche Magnetit, das natürliche Fe_3O_4 , ist normalerweise als rein kubisches Mineral optisch isotrop, das heißt es zeigt keinerlei Doppelbrechung im polarisierten Licht. Alle Kristallkörner zeigen, gleichgültig wie sie im Anschliff angeschnitten sind, die gleiche Dunkelheit und, beim Drehen im auffallenden, polarisierten Licht, keine Aufhellung oder Auslöschung. Allerdings zeigen Magnetite verschiedener Herkunft schwache Anisotropie, die auf einem mehr oder weniger hohen Gehalt an Fe_2O_3 , das im natürlichen Vorkommen als Hämatit rhomboedrisch kristallisiert und somit starke optische Anisotropie besitzt, zurückzuführen ist. Es könnte dies bis zu gewissem Grade auch bei den Schmelzkatalysatoren der Fall sein.

Für die vergleichende Untersuchung genügten die polierten Anschliffe vollkommen. Nitroversuche mit verschiedenen Reagentien führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Die Kristalle zeigten verschiedene Anlauffarben, besonders braun in verschiedenen Tönen,

aber die Schliffe wurden so stark angegriffen, daß sie für die mikroskopische Untersuchung nicht mehr brauchbar waren. Es wurden deshalb die Ätzversuche eingestellt, zumal die Untersuchung der einfachen, polierten Schliffe hinreichend die Eigenheiten erkennen ließ.

Nach den mir vorliegenden Angaben über Zusammensetzung und katalytische Wirkung lassen sich bei diesen älteren Kontakten 2 Gruppen unterscheiden.

Die erste Gruppe leitet sich durch Variation von dem Kontakt Nr. 142 ab. Es ist hier ein einfacher Ansatz aus Eisen mit 4,5 % Uranylнитрат + 4,5 % TiO_2 . Diese Kontakte gehören durchweg zum Typ I, d.h. sie enthalten kein Bindemittel. Die Kristallkörner sind eng miteinander verwachsen und zeigen alle recht lebhaft Anisotropie und scharfe Auslöschung. Soweit ich aus den Mitteilungen entnehmen kann, haben sie gute katalytische Eigenschaften, besonders in Richtung auf Bildung von Kohlenwasserstoffen. Das Fehlen des glasigen oder kristallinen Bindemittels läßt bei der bestehenden Homogenität darauf schließen, daß die zugesetzten aktivierenden Stoffe in den Kristall aufgenommen wurden. Die optische Anisotropie weist darauf hin, daß durch die Einverleibung molekülfremder Stoffe in den Kristallverband mehr oder weniger starke Gitterstörungen hervorgerufen wurden. Die Gleichmäßigkeit der Struktur läßt den Schluß zu, daß hier eine gleichmäßige, "diskrete" Verteilung der gitterstörenden Aktivatoren vorliegt. Die chemische Beschaffung dieser Aktivatoren aber bedingt die Richtung, in der der Kontakt wirkt. Und weiter bedingt die Intensität der hervorgerufenen Gitterstörung, je nach Art und Menge der Aktivatoren die katalytische Intensität des Kontaktes. Es scheint dies bis zu einem gewissen Schwellenwert zu gehen, der kurz vor dem Beginn der Bildung neuer kristallographischer Individuen liegt, die dann als Ausscheidungen verschiedenster Art erkennbar werden.

Nebenstehend sind die
anschliffe dieser Gruppe.

Aufnahmen zweier typischen Kontakt-

K. 142.

Homogene Kristallmasse, bei der die einzelnen Kristalle fast fugenlos verwachsen sind. Vielfach sind die einzelnen Kristallkörner nur infolge der Anisotropie erkennbar. Lebhaft Anisotropie bei scharfer Auslöschung. An einzelnen Stellen lamellare Ausbildung, die vielleicht auf beginnende Entmischung und Zwillingbildung zurückgeht.

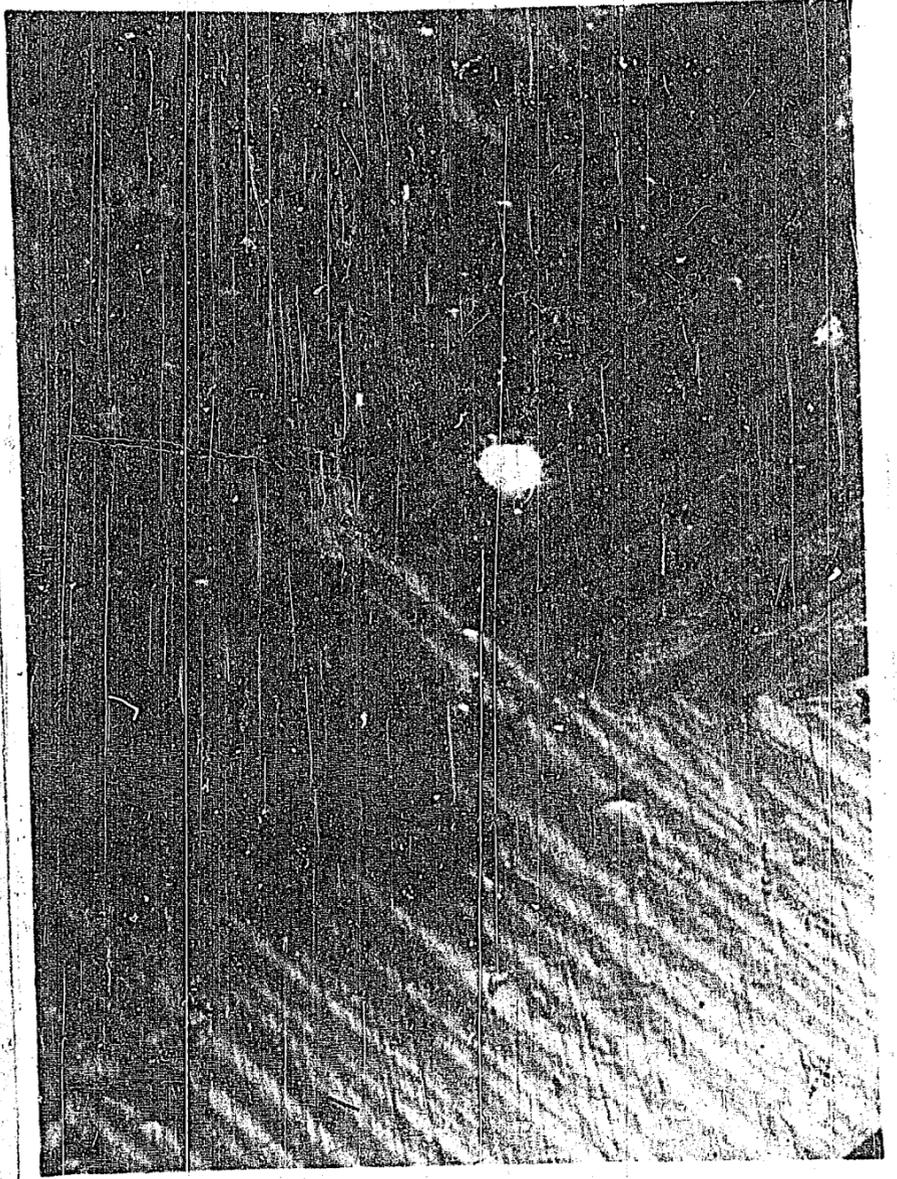
Katalytisch sehr wirksam, besonders in Richtung auf K.W.

K. 319.

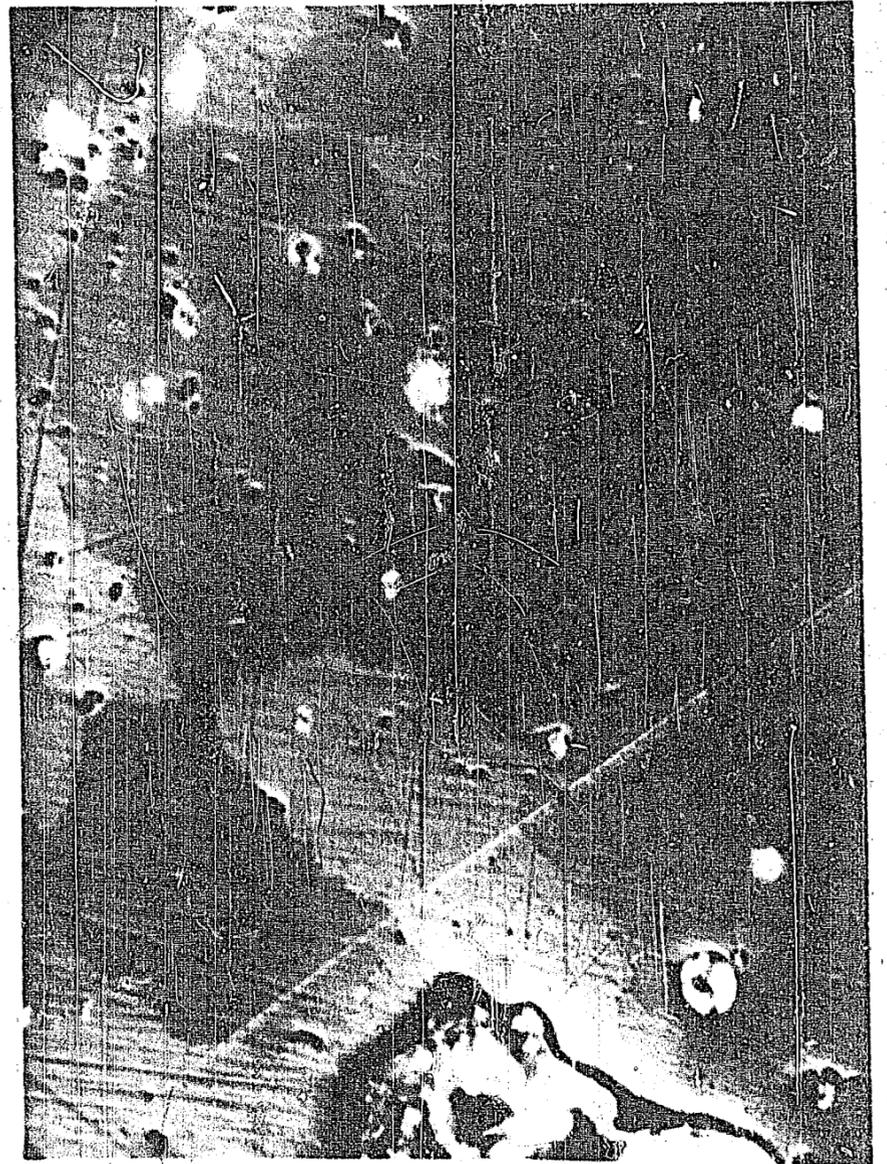
Hier ist die Verwachsung noch inniger. Korngrenzen sind praktisch nicht mehr erkennbar. Sehr lebhaft Anisotropie und scharfe Auslöschung.

Ausbeuten noch besser, desgleichen KW bevorzugt.

K 142.



K 319.



K 142.

Die zweite Gruppe, die durchweg dem Typ II und III zuzuordnen ist, leitet sich von dem Kontakt Nr. 997 ab, wie er im Wesentlichen im DRP 708 512 beschrieben ist.

Bei diesen Kontakten liegen die einzelnen Kristalle nicht eng verwachsen, sondern sie sind fast stets durch Klüfte voneinander geschieden. Diese Klüfte sind erfüllt von einem glasigen Bindemittel, in dem vielfach feine, stark doppelbrechende, farblose oder nahezu farblose Kristallnadelchen liegen. Es ist dies der normale Typ III. In einzelnen Fällen kann das Bindemittel völlig kristallinisch sein. Als Typ für sich, Typ II, werden die Kontakte aufgefaßt, bei denen ein rein amorph-glasiges Bindemittel vorliegt. Beim Anätzen der Schiffe mit sauren Agentien wird dieses Bindemittel, besonders die amorphe Form, stark angegriffen. Die magnetischen Grundkristalle zeigen hier, selbst bei den katalytisch gut wirksamen Kontakten, eine im Allgemeinen geringere Anisotropie, desgleichen auch nicht so scharfe Auslöschung wie die homogenen Kontakte von Typ I. Wie weit das Bindemittel an der Kontaktwirkung beteiligt ist, ist ungeklärt. Es wird angenommen, daß sich hier die silikatischen bzw. ähnlich zusammengesetzten anderen Verbindungen ausgeschieden haben, soweit der Grundkristall sie nicht aufnehmen konnte. Es entsteht ein Kristallgemisch von gesteinsartigem Charakter. Nach der Reduktion der Kontakte zu metallischem Eisen ist das Bindemittel nicht mehr zu erkennen. Ich möchte annehmen, daß dann ein Gemisch in innigster Verteilung vorliegt und katalytisch zu wirken im Stande ist. Quantitative Aussagen lassen sich nicht machen, da hierzu das entsprechende optische Hilfsgerät fehlt.

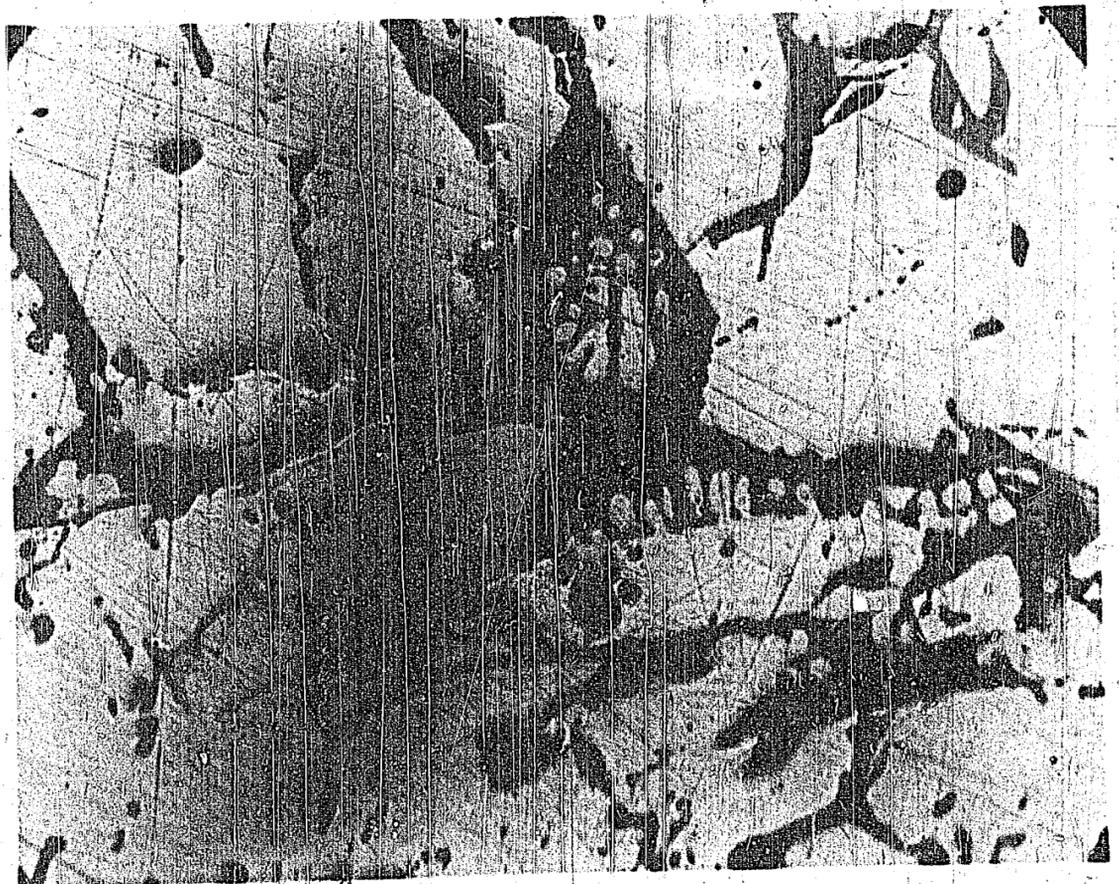
Typ II.

K 1159.

Unregelmäßige, teils scharfkantige Körner mit rein glasigem Bindemittel. Dieses völlig amorph. Grundkristall schwach anisotrop. Wirksamkeit gut; Öl angereichert an Sauerstoffverbindungen.

K 1159
=====

II Nik. , Vergr. 130 x



Typ III.

K 997. Grob- bis mittelkörnig, stark gefiederte Kristalle. Mäßig bis lebhaft anisotrop. Viel glasiges Bindemittel, das reichlich feine nadelige Kriställchen enthält. Stammkontakt, auf den die andern verglichen werden. Wirksamkeit gut, wenn auch vielfach übertroffen.

K 997

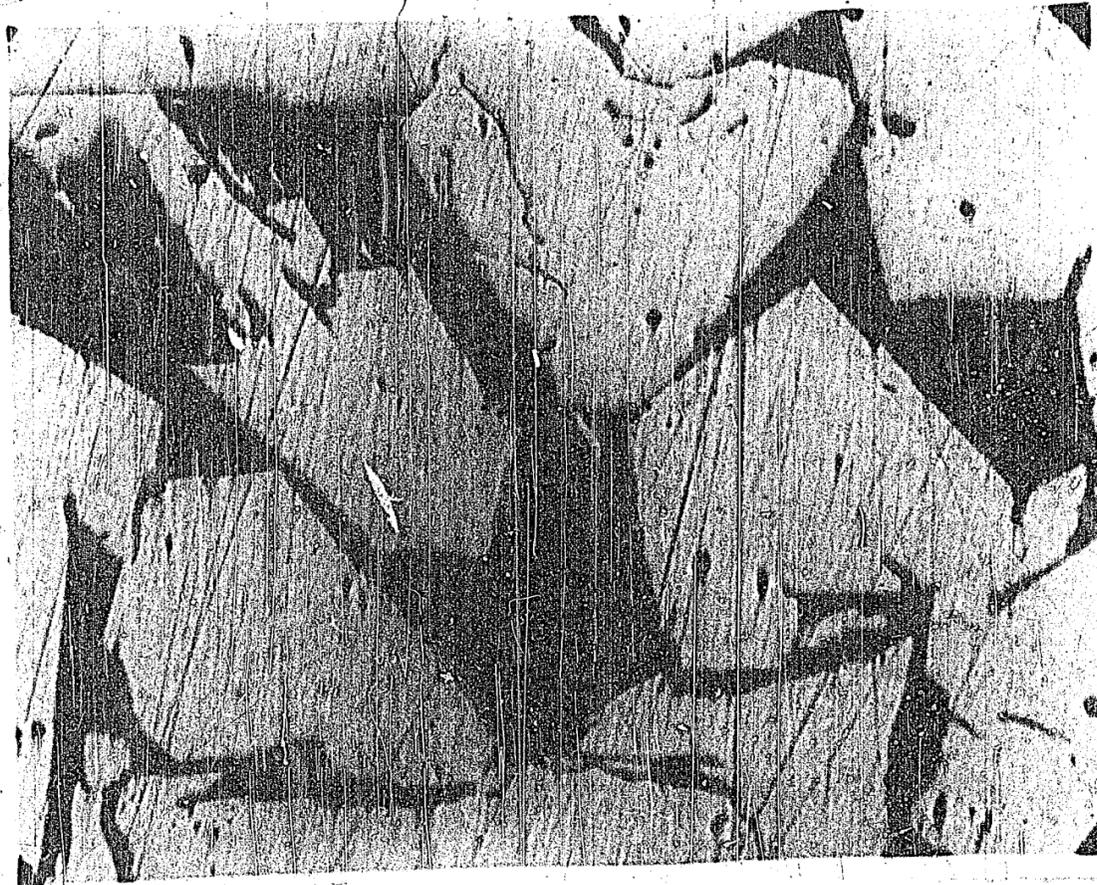
Nik., Vergr. 130 x



K 1243. Klein- bis mittelkörnig, sehr porös, stark gegliedert. Schwach anisotrop. Zwischen den Kristallen reichlich glasiges, fast farbloses, durchsichtiges Bindemittel mit vielen, stark doppelbrechenden Kriställchen. Gute Ausbeuten, besonders an Öl.

K 1243

Nik., Vergr. 130 x

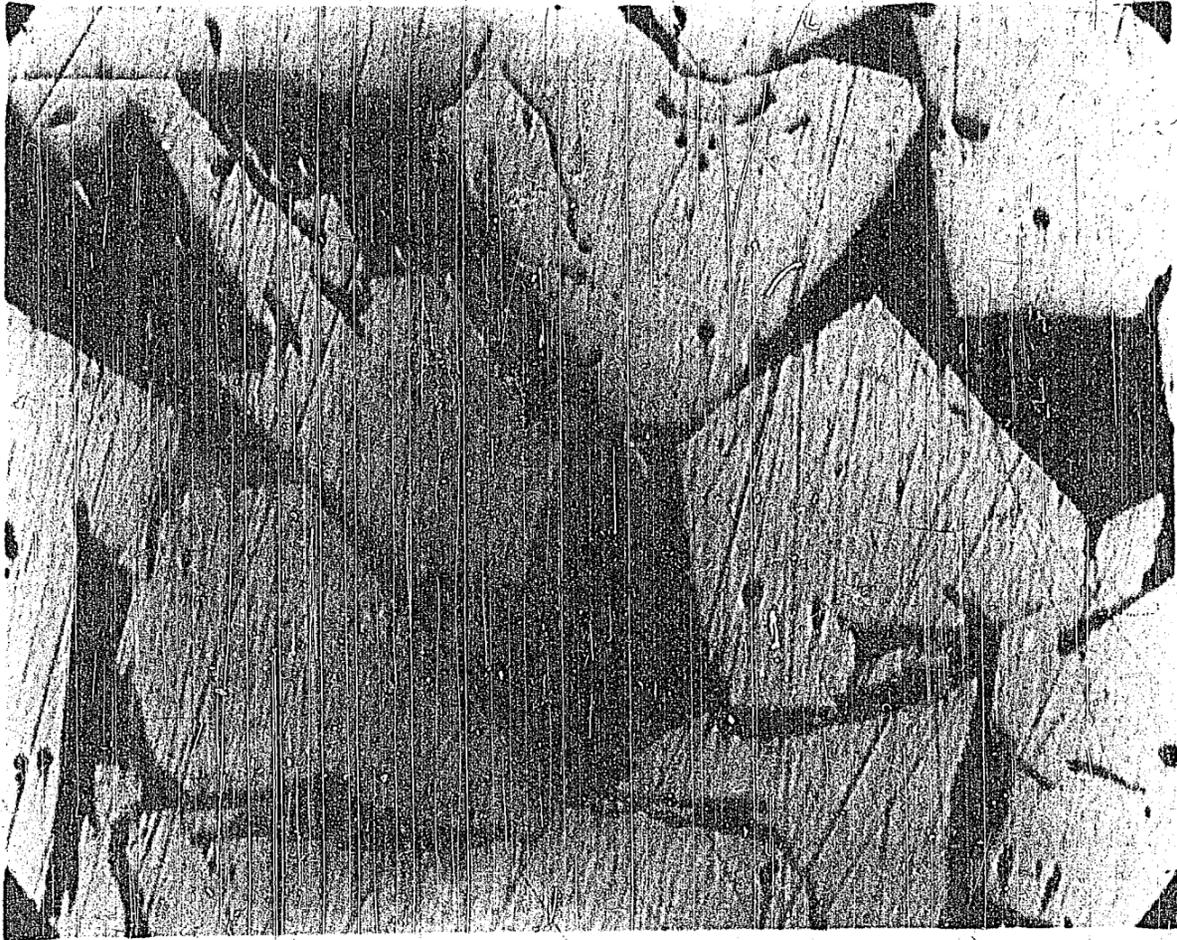


K 1259. Mittelkörnig, teilweise recht grob.
Alle Zwischenräume erfüllt von glasigem Bindemittel mit
stark doppelbrechenden Kriställchen. Grundkristalle deut-
lich anisotrop.
Ausbeuten mäßig bis gut, stark zur Ölbildung neigend.

K 1259.

=====

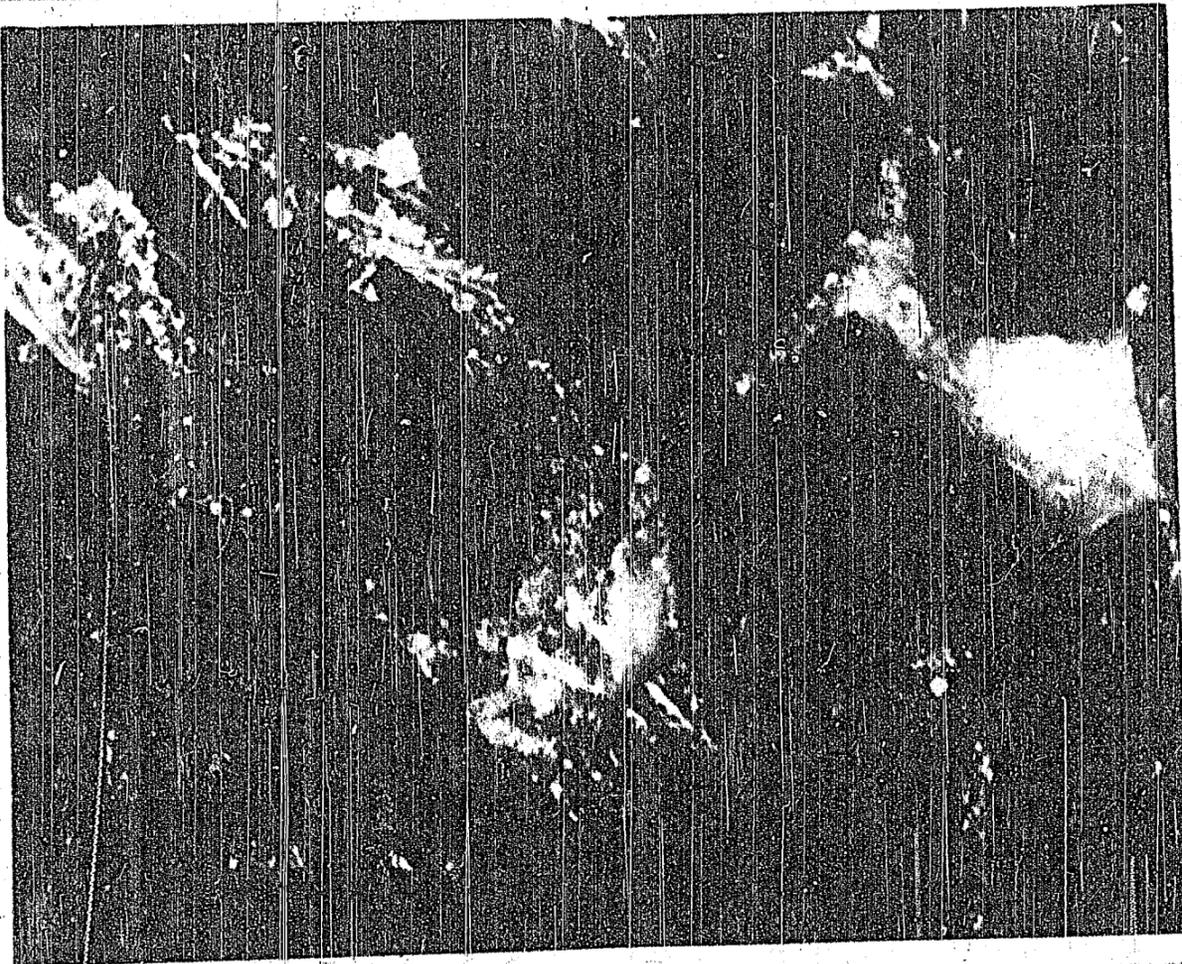
II Nik., Vergr. 130 x



K 1259.

=====

Gleiche Stelle im polarisierten Licht.



2) Eigene Versuchsreihe.

Es wurde hierbei die seltherige, rein empirische Arbeitsweise verlassen.

Der Ausgangspunkt der Überlegungen war die Tatsache, daß die Schmelzkontakte auf Eisenbasis im wesentlichen Spinellstruktur haben, sich also von Magnetit herleiten. Bei dem charakteristischen Kontakt Nr. 997 erscheint der Zusatz von $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$, also "saure" Oxyde, den stärksten Einfluß auszuüben. Deshalb wurde als Modell der geplanten Versuchsreihe neuer Kontakt der Titanomagnetit gewählt, d. h. ein Magnetit, der in fester Lösung Ferrotitanit oder Ilmenit enthält. Es entstanden die Schmelzen 1287 und 1288, die außer Eisen 26 % Gew., 17 % TiO_2 im Ansatz enthalten. Die Analyse der Schmelzen ergab für

1287	~ 51 Mol %	Fe_3O_4	~ 49 Mol %	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
1288	66 "	"	33,3 "	" "

Bei diesen extrem hohen Gehalten an TiO_2 entstanden Schmelzen, die im Anschliff durchweg sehr starke Anisotropie aufweisen.

Bei 1287 treten noch deutliche Entmischungserscheinungen auf, die bei 1288 praktisch wegfallen. Da die natürlichen Titanomagnetite meist einen geringen Gehalt an CaO aufweisen, wurde die folgende Schmelz-Nr. 1289 aus einem Ansatz mit diesem Gehalt von 2 % CaCO_3 erschmolzen. Die Folge war eine praktisch homogene Schmelze, die keine Entmischungen mehr zeigt, aber noch starke optische Anisotropie aufweist. Es scheint, als ob trotz des hohen Gehaltes an TiO_2 von 18 % hier durch den Kalkzusatz ein Ausgleich erfolgt, der Kalk gewissermaßen als Lösungsvermittler wirkt.

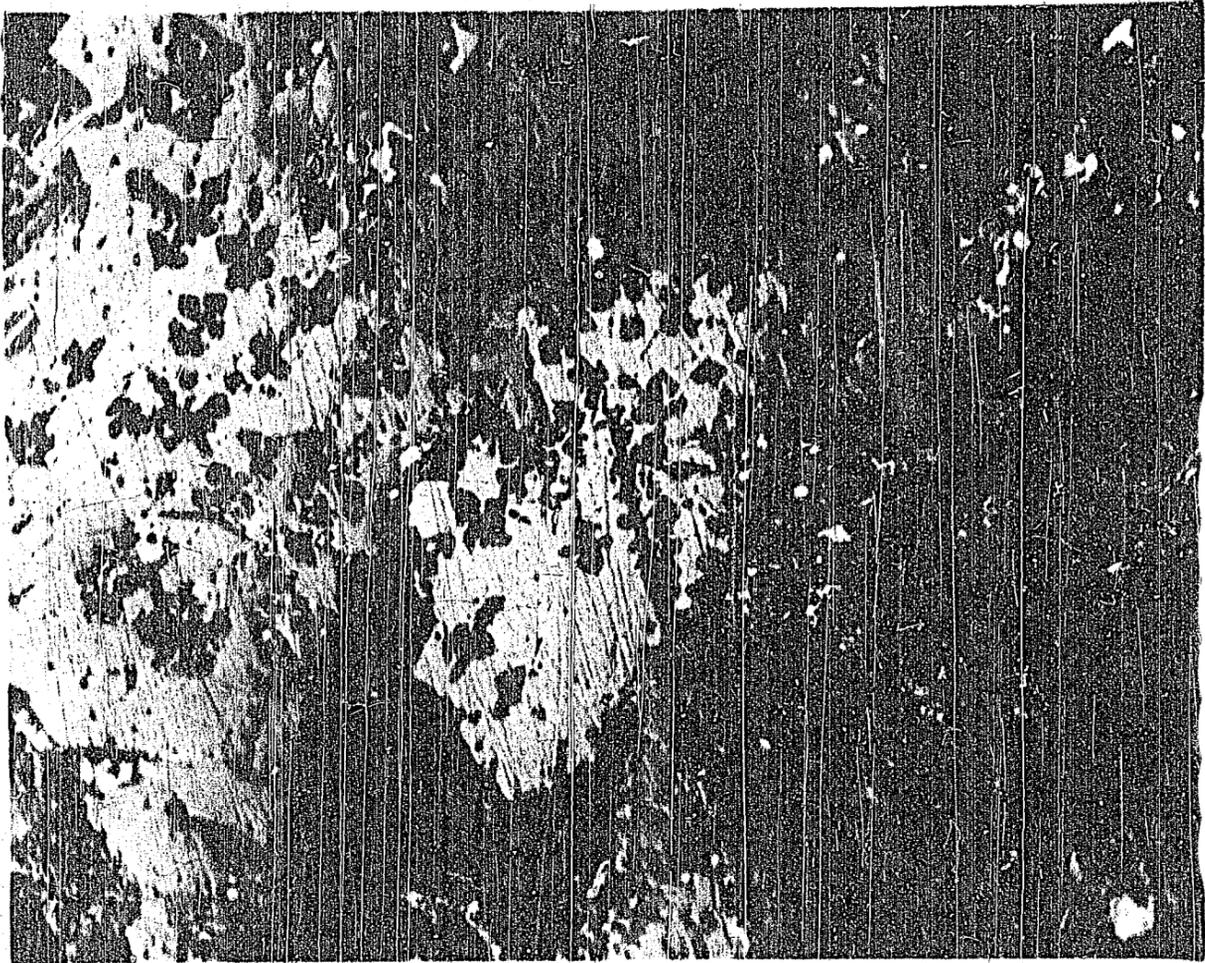
Nach dem Erfolg bei 1289 wurde ein Ansatz, der dem alten Kontakt 997 entsprach mit einem Zusatz von CaCO_3 im Ansatz. Es entstand eine hochporöse Kontaktmasse mit deutlicher Anisotropie der Grundkristalle und einen praktisch vollkristallinen Bindemittel. Es liegt hier wohl auf Grund unzutreffender Auffassungen zu geringer Eisengehalt vor, weswegen die Schmelze stark übersättigt ist und die Zuschläge nur sehr unvollständig vom Grundkristall aufgenommen werden. Der Fehler der Auffassung scheint folgender zu sein.

Bei den neuen Schmelzen wurde angenommen, daß die Zuschläge untereinander reagierten und in dieser Form vom Grundkristall teilweise aufgenommen, zum großen Teil aber in Form des "Bindemittels" ausgeschieden wurden. Diese Annahme scheint aber unzutreffend, sondern es erscheint so zu sein, daß die basischen Zuschläge (MnO , CaCO_3 , K_2CO_3 usw.) unter Bildung von Ferriten reagieren, während die sauren Zuschläge (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) entsprechende Ferroverbindungen eingehen (z.B. $\text{Fe} \cdot \text{TiO}_2$ usw.). Am Beispiel von Kontakt 1290 :

Nach der alten Auffassung :

10 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	also für den Ansatz	31 Mol	Fe
1 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$		2 "	TiO_2
1 $\text{MnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$		1 "	MnO
1 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$		1 "	Si
		1 "	CaCO_3
		1 "	K_2CO_3

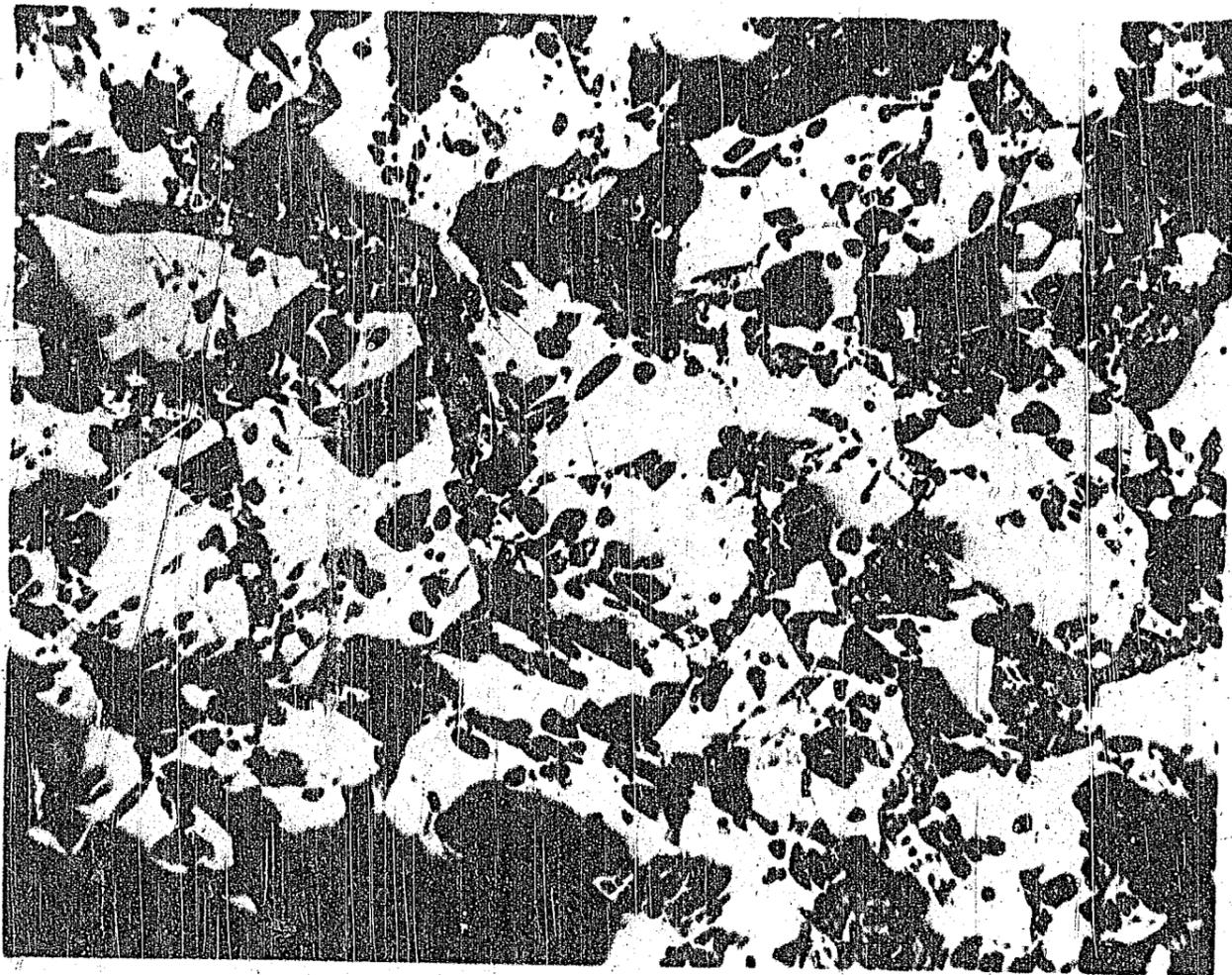
9



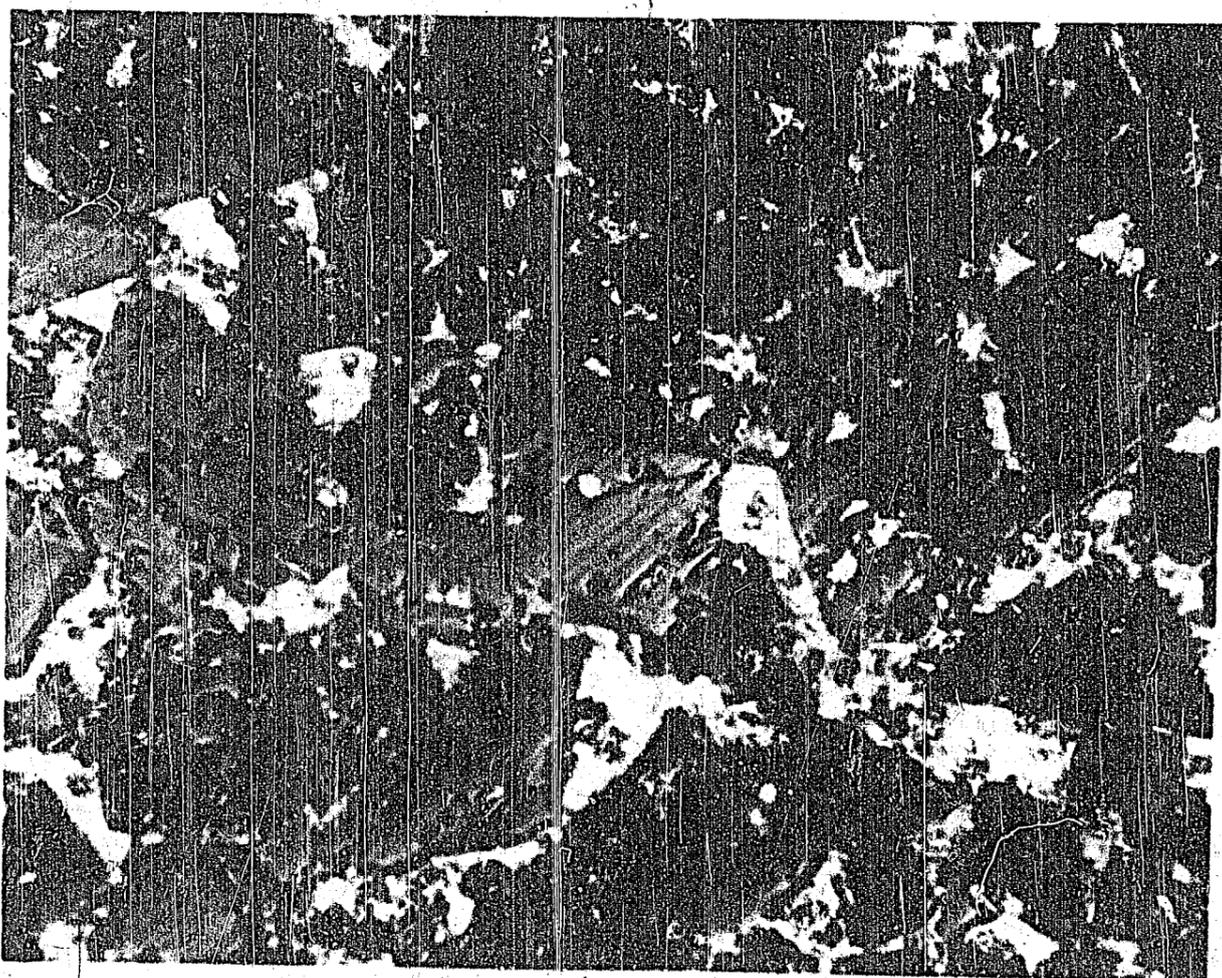
K 12. 87.



K 12. 88.



K 7290. 11 minutes.



K 7290 at 11 minutes.

Nach der neuen Auffassung:

10 FeO . Fe₂O₃
1 MnO . Fe₂O₃
1 CaO . Fe₂O₃
1 K₂O . Fe₂O₃
1 FeO . SiO₂
2 FeO . TiO₂

39 Mol Fe
1 " MnO
1 " CaCO₃
1 " K₂CO₃
1 " Si
2 " TiO₂

Das heißt, daß nach der alten Auffassung der Eisengehalt zu niedrig war, also nicht genügend Fe₃O₄ gebildet wurde, um die neuen Verbindungen aufzunehmen, also eine "übersättigte" Schmelze mit glasigem oder kristallinem Bindemittel entstehen mußte.

Die folgenden Schmelzen hatten zum Ziel, einen Mischkristall Magnetit-Zinkferrit-Calciumferrit zu erzeugen, z.T. mit Gehalt von TiO₂. Insgesamt wurden 4 Schmelzen erzeugt, bei denen die Hälfte doppelt so viel Eisen enthielt als die erste Hälfte. Die beiden Titan-haltigen Ferritgemische zeigten neben einem Grundkristall von mäßiger Anisotropie Reste von neuartigen Kristallen von starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung, die lamellare Polizwillinge bilden. Es handelt sich hier sicher nicht um kubische Spinelle, sondern es ist hier eine neue Verbindung entstanden, über deren chemischen Bau allerdings nichts gesagt werden kann. Die Titan-haltigen Ferrite dagegen zeigen das normale Bild der anisotropen, noch kubischen Grundkristalle. Die Anisotropie ist zwar lebhaft, aber es sind keine Neubildungen zu beobachten. In allen Fällen aber fehlt jegliches glasige Bindemittel. Es ist dem mikroskopischen Bild nach eindeutig, daß besonders die titanhaltigen Gemische zu einwandfrei spinellartigen Massen geschmolzen sind.

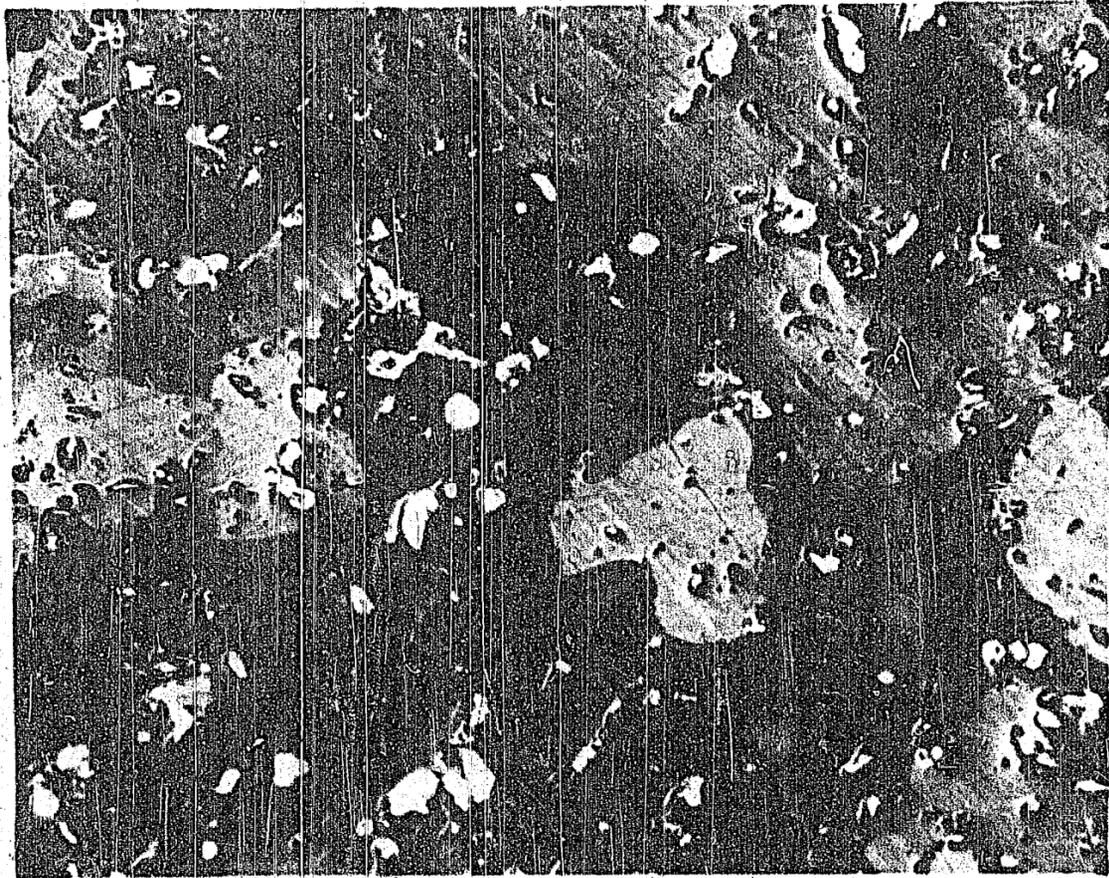
K 1293 .
=====

+ Nik. 8 Vergr. 130



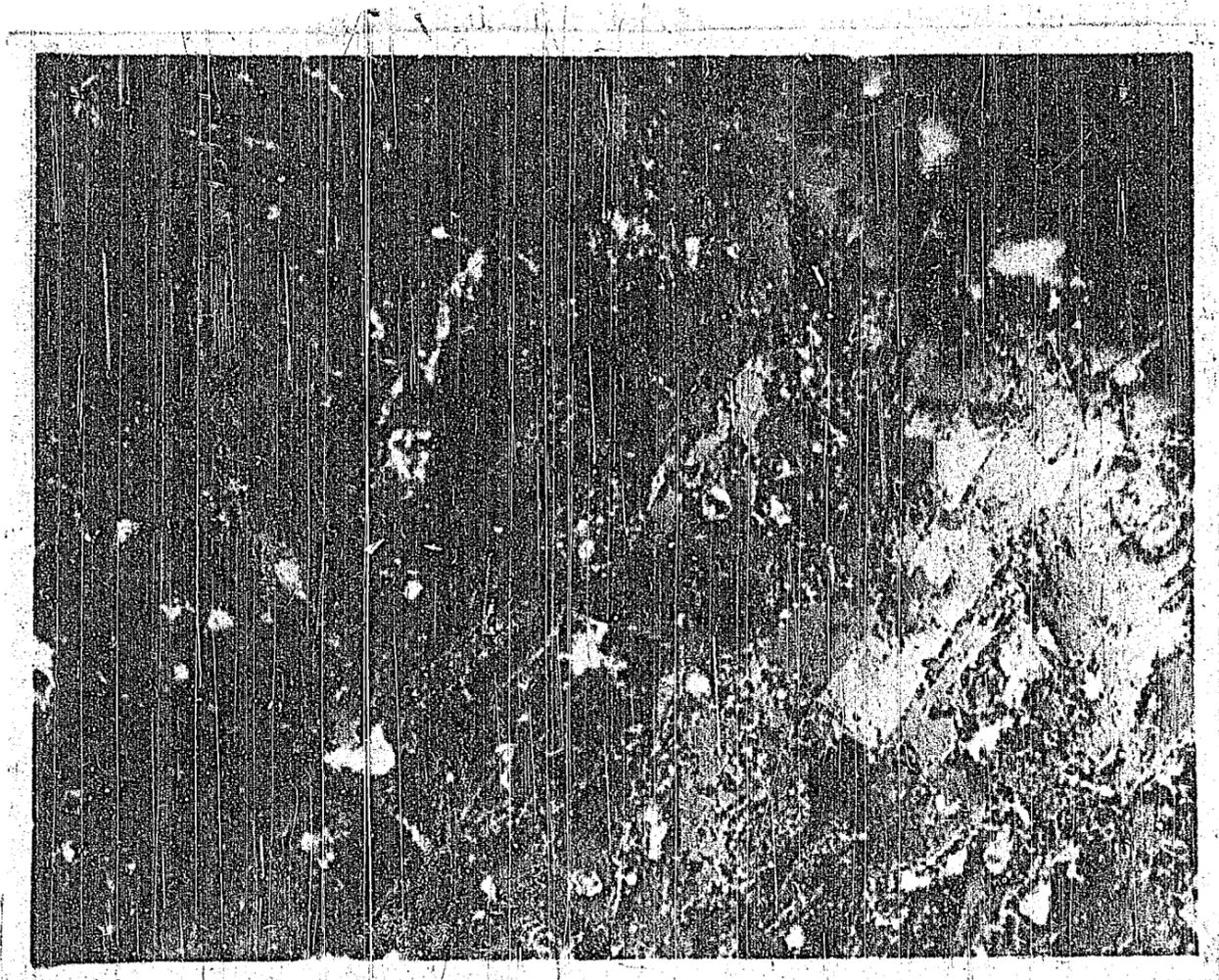
K 1294 .
=====

+ Nik., Vergr. 160

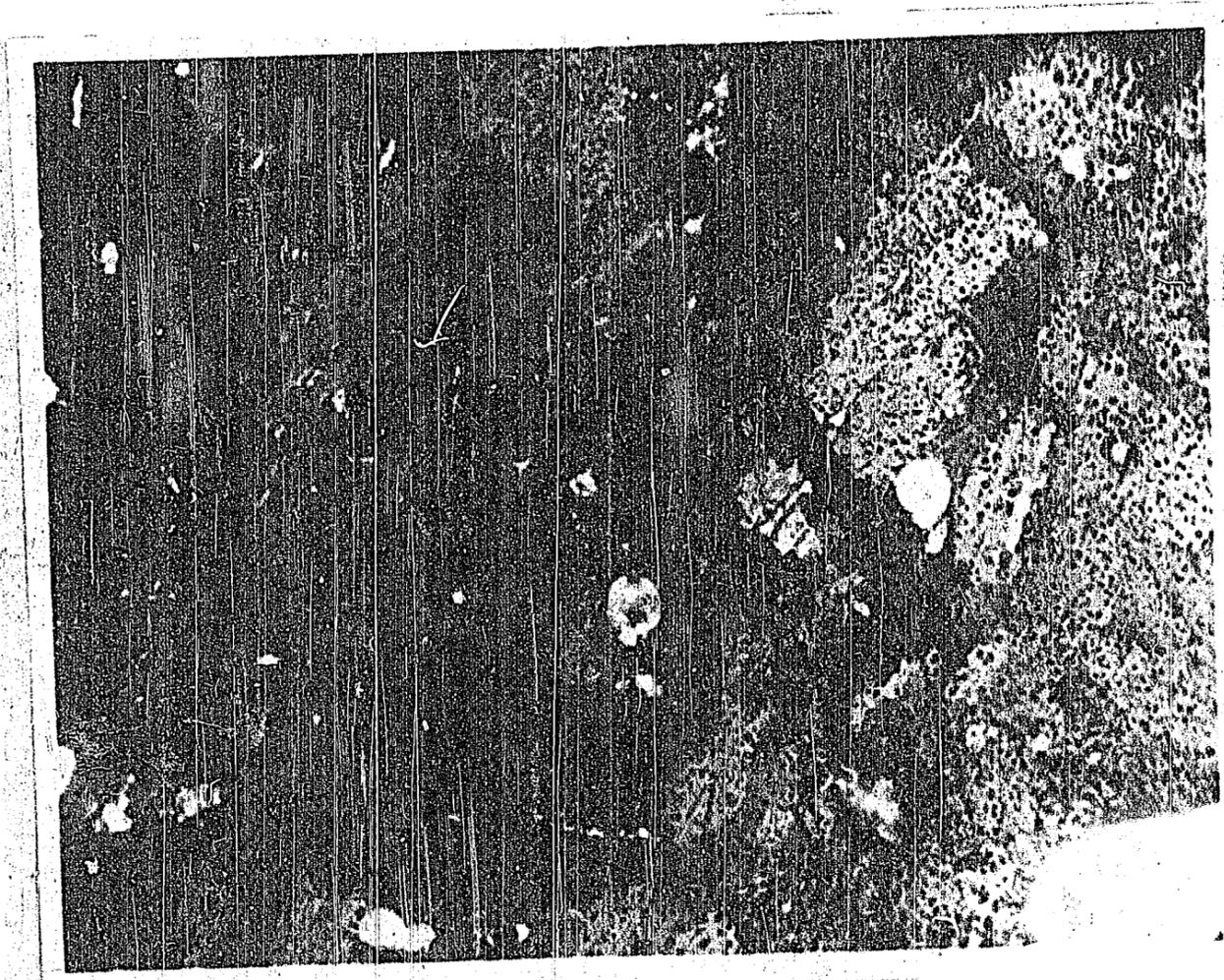


Die nächste Gruppe leitet sich ab von dem schon beschriebenen Kontakt Nr. 1290 (s.S. 5). Er wird TiO_2 durch ZrO_2 und SiO_2 durch $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ ersetzt, das schließlich nur noch ZrO_2 eingesetzt wird. Die beiden letzten Kontakte 1299 und 1300 enthalten BaO statt CaO . Bei Anwesenheit von $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ tritt noch Bindemittel auf, das dann ab 1297 völlig verschwindet. Dafür treten Neubildungen chemisch und kristallografisch unbekannter Natur auf. 1297 zeigt die Grundmasse der Kristalle der seither bekannten Art mit deutlicher Anisotropie. In diese eingestreut sind lebhaft doppelbrechende Kristalle mit scharfer, gerader Auslöschung, die meist Mehrfachzwillinge bilden. Es scheinen einachsige, vermutlich tetragonale Kristalle zu sein. Bei 1298 scheinen die seitherigen Grundkristalle völlig verschwunden. An ihre Stelle treten schmale leisten und stengelige Kristalle, die unter 60° bzw. 120° verwachsen sind bzw. einander durchwachsen. Das Bild ist sehr einheitlich. Die Kristalle zeigen scharfe, gerade Auslöschung und lebhaft Anisotropie. Es scheint, als ob hier keine regulären, spinellartigen Kristalle mehr vorliegen, sondern pseudo-reguläre, vermutlich tetragonale Neubildungen. In den Kristallen selbst treten feinverteilte Ausscheidungen auf, wie bei einer eutektischen Entmischung.

1/3 -



K 1297.



K 1298.

1299. Hier CaO durch BaO ersetzt. Es tritt wieder ein vollkristallines Bindemittel auf. Das Gesamtbild ist 1298 recht ähnlich, wenn auch die Anisotropie nicht so lebhaft und die Auslöschung so scharf ist. Zahlreiche leistenförmige Kristalle mit starker Zwillingsbildung. Erst recht bei 1300, der desgleichen nur BaO enthält und als sauren Zuschlag nur ZrO₂ ist der Eindruck der Entstehung einer neuen Form der Grundkristalle vorwiegend. Allgemein starke Anisotropie, gerade, scharfe Auslöschung der Kristalleisten, die stark verzwillingt sind. Fast das gleiche Bild wie bei 1298, nur tritt wieder vollkristallines Bindemittel auf.

Bei dieser Gruppe 1290, 1295 - 1300 ist eindeutig, daß durch den Ersatz von SiO₂ + TiO₂ durch ZrO₂ eine anscheinend nicht weitgehende Änderung der Eigenschaften der Grundkristalle eintritt. Auch die folgende Gruppe 1301 bis 1306 einschließlich zeigt die entsprechenden Veränderungen. SiO₂ + TiO₂ scheinen keine sehr stark unterschiedenen Einflüsse zu haben. Der Sprung zu ZrO₂ aber scheint sehr viel größer. Es mag sich das schon durch den Unterschied der Atomgewichte erklären (Si = 28,3, Ti = 48,1, Zr = 90,6).

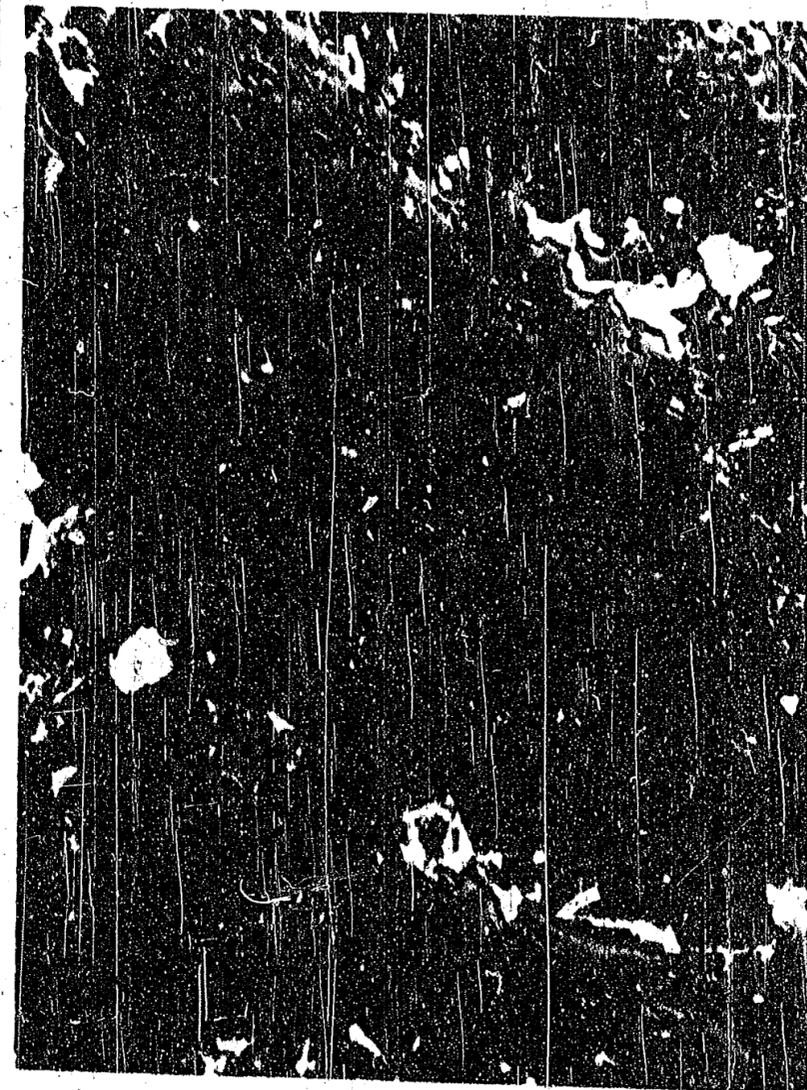
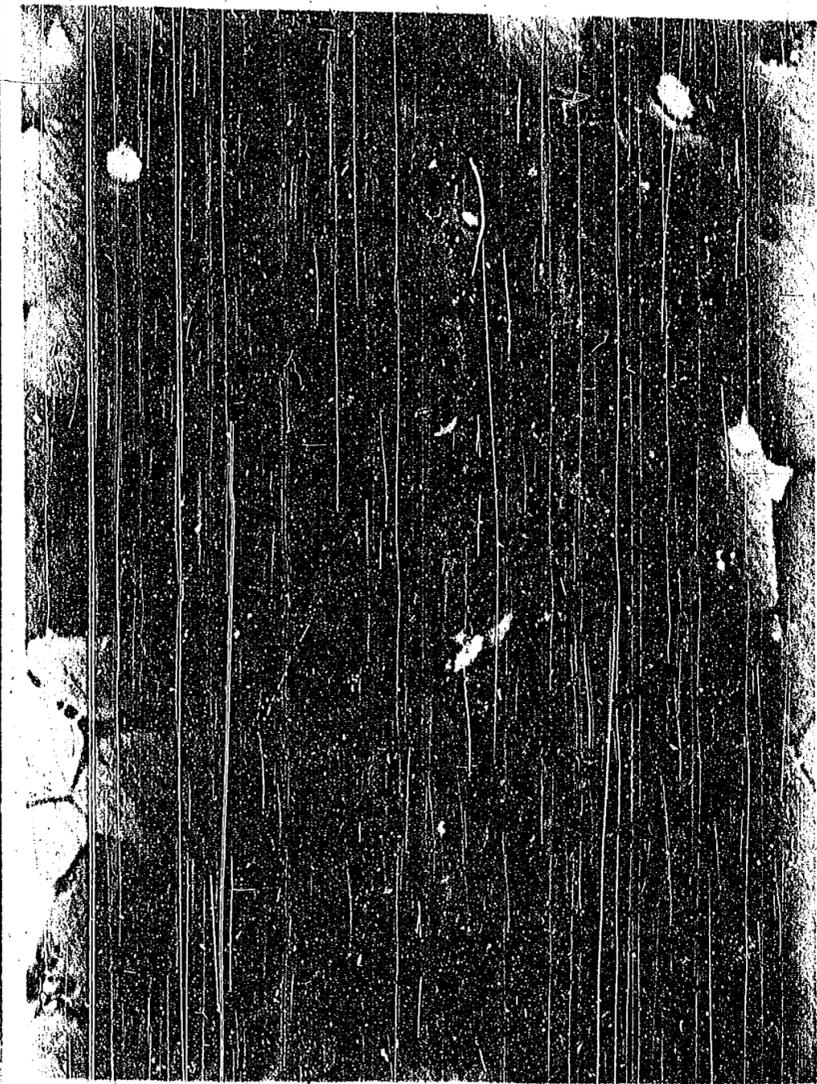
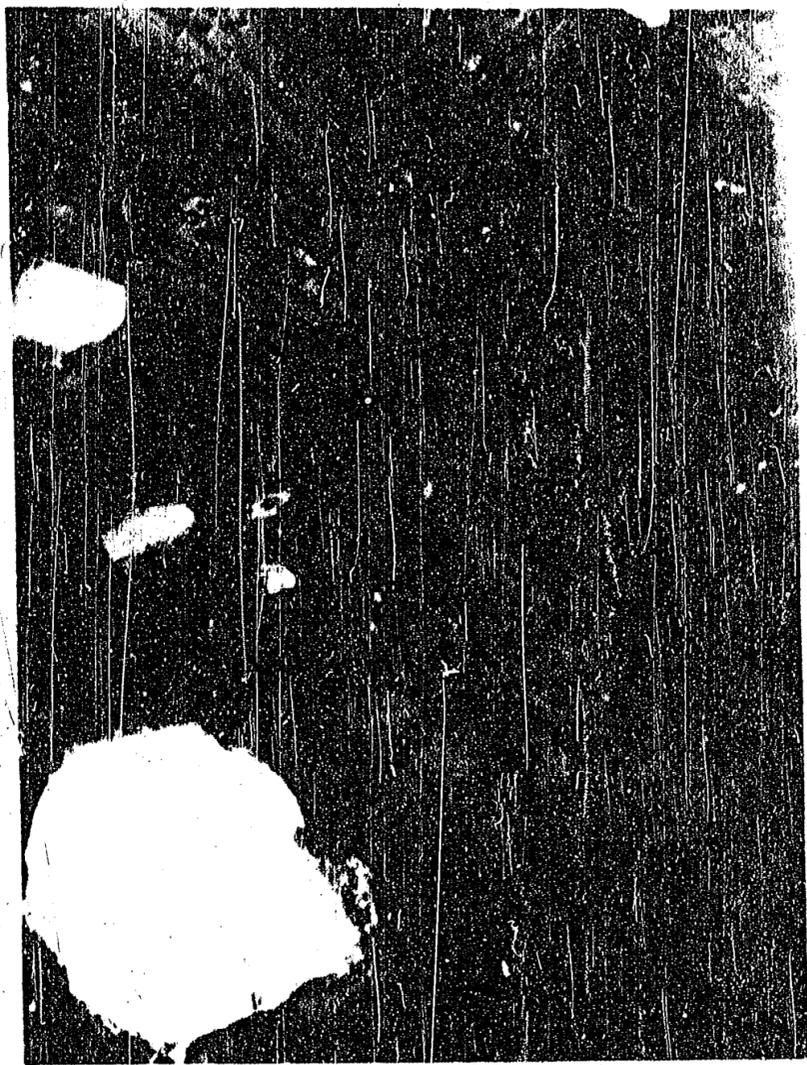
Die folgende Gruppe unterscheidet sich von der eben beschriebenen nur durch den doppelt so hohen Eisengehalt. Die beiden ersten 1301 und 1302, die 1290 bzw. 1295 entsprechen, zeigen dank ihres Gehaltes an SiO₂ + TiO₂ keine starken optischen Änderungen. Bei 1302, das SiO₂ neben ZrO₂ enthält, scheint der Einfluß von ZrO₂ durch das SiO₂ noch stark gehemmt. Bei 1303, das neben ZrO₂ TiO₂ enthält, treten bereits starke Veränderungen auf, Ausbildung stark anisotroper, stark verzwilligter Leisten, die anscheinend nichts mehr mit kubischen Kristallformen zu tun haben. Ebenso bleibt dieser Eindruck bei den folgenden Kontakten 1304 - 1306, die beiden letzten (1305 und 1306) zeigen, ähnlich 1299 und 1300, sichtlich durch den Ersatz von CaO durch BaO eine deutliche Vergrößerung der neugebildeten Kristallformen, wovon möglich unter Verstärkung von Anisotropie und Zwillingsbildung. Eigenartig ist, daß alle Kontakte trotz doppelter Eisenmenge entgegen der Erwartung "Bindemittel" führen. Dieses ist zwar vollkristallin, aber in merklich größerer Menge als bei der vorhergehenden Gruppe enthalten. Die Schwundräume der Schmelzblöcke enthalten stets nur oktaedrische Kristalle mit starkem Kantenwachstum.

Die nächste Gruppe 1307 bis 1312 einschließlich leitet sich von 1297 bzw. 1299 ab, bei denen CaO bzw. BaO durch seltene Erden ersetzt sind. Zur Anwendung kamen Lanthanesquioxid, "Gemischoxyd Auer" und "Didym = Oxyd Auer". Das "Gemischoxyd" besteht vorwiegend aus Lanthanoxyd und Neodymoxyd, das Didymoxyd zu etwa gleichen Teilen aus Neodym- und Praseodymoxyd mit etwas Lanthanoxyd. Es besteht also kein sehr großer Unterschied zwischen den drei Oxydgemischen. Entsprechend sind die Bilder der Schmelzen desgleichen nicht stark verschieden. 1310 bis 1312 enthalten bei sonst gleicher Zusammensetzung die doppelte Menge Eisen von 1307 - 1309. Neben einem verhältnismäßig geringen Anteil an Grundkristallen der bekannten Art befinden sich große, fiederige Aggregate von stark anisotropen, schmalen Kristalleisten mit scharfer gerader Auslöschung, die als neuartige tetragonale Kristalle angesprochen wurden. Diese traten in allen 6 Schmelzen ganz gleichartig auf. Die Oxydgemische zeigen also einen starken Einfluß, ohne ausgesprochen spezifische Wirkungen hervorzurufen.

128966K

-16-

1308



128966K

1308

66K

In Folgenden wird eine Gruppe abgewandelter Kontakte behandelt. Der Großteil ist durch Zusatz von Kupfer zusammen mit Kalium in gleichem molekularem Verhältnis abgewandelt. Außerlich unterscheiden sich diese neuen Kontakte von den Ausgangskontakten durch eine eigenartig blaugraue, leicht bläuliche Färbung im frischen Bruch, während sonst die frische Bruchfläche dunkelgraue Farbe mit schwach bräunlichrotem Stich zeigt.

Durchgehend scheint der Zusatz von Kupfer zum Ansatz eine Vereinfachung des Schlibbildes zu bewirken, d.h. die Schmelzen waren alle sehr gleichmäßig und gleichförmig. Meistens trat das glasige Bindemittel stark zurück oder verschwand gänzlich, die Anisotropie war in den einzelnen Schlibben desgleichen sehr gleichförmig und gegen die kupferfreien Schmelzen anscheinend etwas verstärkt. Die Eigentümlichkeiten der Schmelzen 1301 - 1312, d.h. die lebhaft anisotropen Kristallneubildungen sind verschwunden und die Schlibbe untereinander weitgehend ähnlich. Es scheint, als ob das Kupfer, desgleichen wie CuO bis zu gewissen Grade als "Lösungsvermittler" wirkte und dadurch diese Vereinfachung und Vereinheitlichung nach sich zieht. Bei den Kontakten, die an sich starke Uneinheitlichkeit zeigen, d.h. bei denen offensichtlich Neubildungen entstanden, treten nach Zusatz von Kupfer zum sonst gleichbleibenden Ansatz nur leichte Entmischungerscheinungen auf.

Bei weiteren Abwandlungsversuchen wurden Schmelzen hergestellt, bei denen bei sonst gleichbleibendem Ansatz das Alkali weggelassen wurde (997 a.f., 1300 a.f., 1306 a.f.). Die so erzeugten Schmelzen unterscheiden sich im Schlibbild nicht von den normalen, alkalihaltigen Schmelzen.

Die folgende Versuchreihe ist durch Abwandlung der beiden ersten Kontakte 1288 und 1289 entstanden.

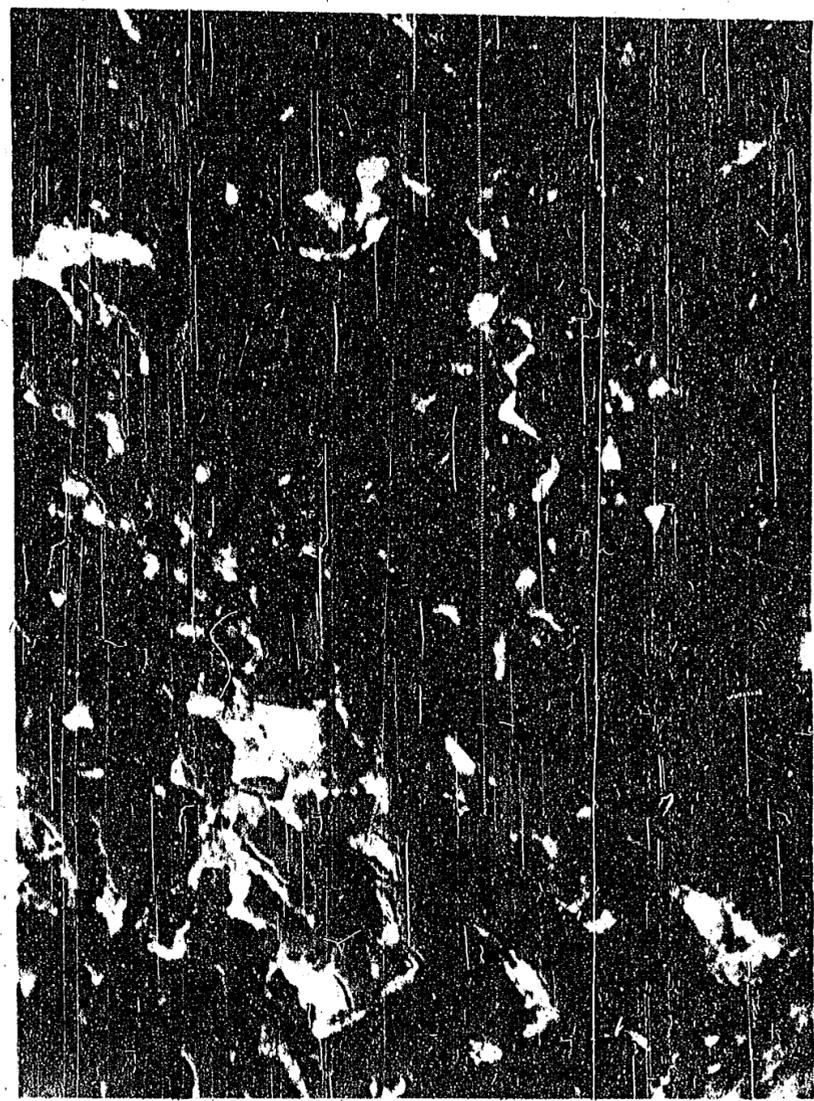
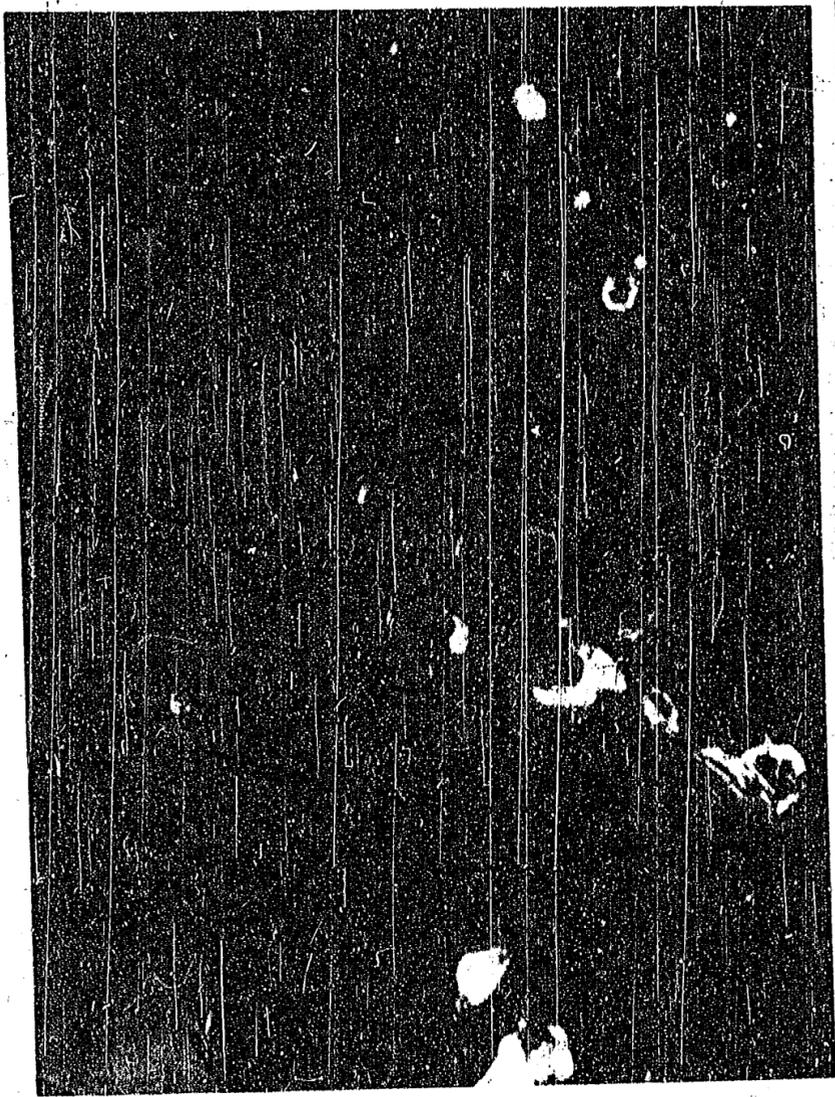
Es werden jeweils erst Kalium, dann Kalium und Kupfer zusammen eingeführt. 1288 K, 1288 CuK + 1289 K zeigten praktisch keinerlei Unterschiede und kleine würfelige Kriställchen, die sich zu baumartigen Aggregaten zusammengeschlossen haben. Die Zwischenräume waren von einer metallweiß glänzenden Masse eingeschlossen, die stark anisotrop und scharf ausbleichend war, die Kristalle selbst waren schwach bis mäßig anisotrop. Durch Vergleich ließ sich diese Randausscheidung als Fe_2O_3 (Hämatit) auffassen. Anscheinend wurde bei Gegenwart von K_2CO_3 die Bildung von reichlicher überreichlicher Fe_2O_3 beginnt, wenigstens bis zu gewissen Grade. 1289 CuK dagegen steht als Bindeglied zwischen den ersten Schmelzen und den folgenden, die nach anderem Prinzip geplant waren. Dieser Kontakt zeigt eine körnig-stengelige Ausbildung, ohne jegliches Bindemittel, also ein stark abweichendes Bild. Die eng verflochtenen Körner sind schwach anisotrop. An einzelnen Stellen treten kleine Mengen von Fe_2O_3 auf. In großen Gängen zeigt dieser Schlibb das Bild wie die anderen Schmelzen der Reihe 1313 bis 1324, die an ihn anschließen.

Diese Reihe ist durch Abwandlung von Kontakt Nr. 1289 entstanden, in dem CaO ersetzt wurde durch BaO , MgO und ZnO . Dann wurde K_2O bzw. K_2CO_3 zugesetzt, dann CuO und bei den Endgliedern $\text{K}_2\text{O} + \text{CuO}$ zusammen. Es gehören also jeweils 3 Kontakte zusammen. Es ist immer die gleiche Reihenfolge eingehalten: BaO , MgO , ZnO . Die drei ersten Kontakte 1313-15 zeigen im Anschlibb keine großen Unterschiede. Die eng verflochtenen Grundkristalle haben deutliche Anisotropie und Ausbleichung. Bindemittel ist in allen Fällen nicht vorhanden.

1324

18

1343

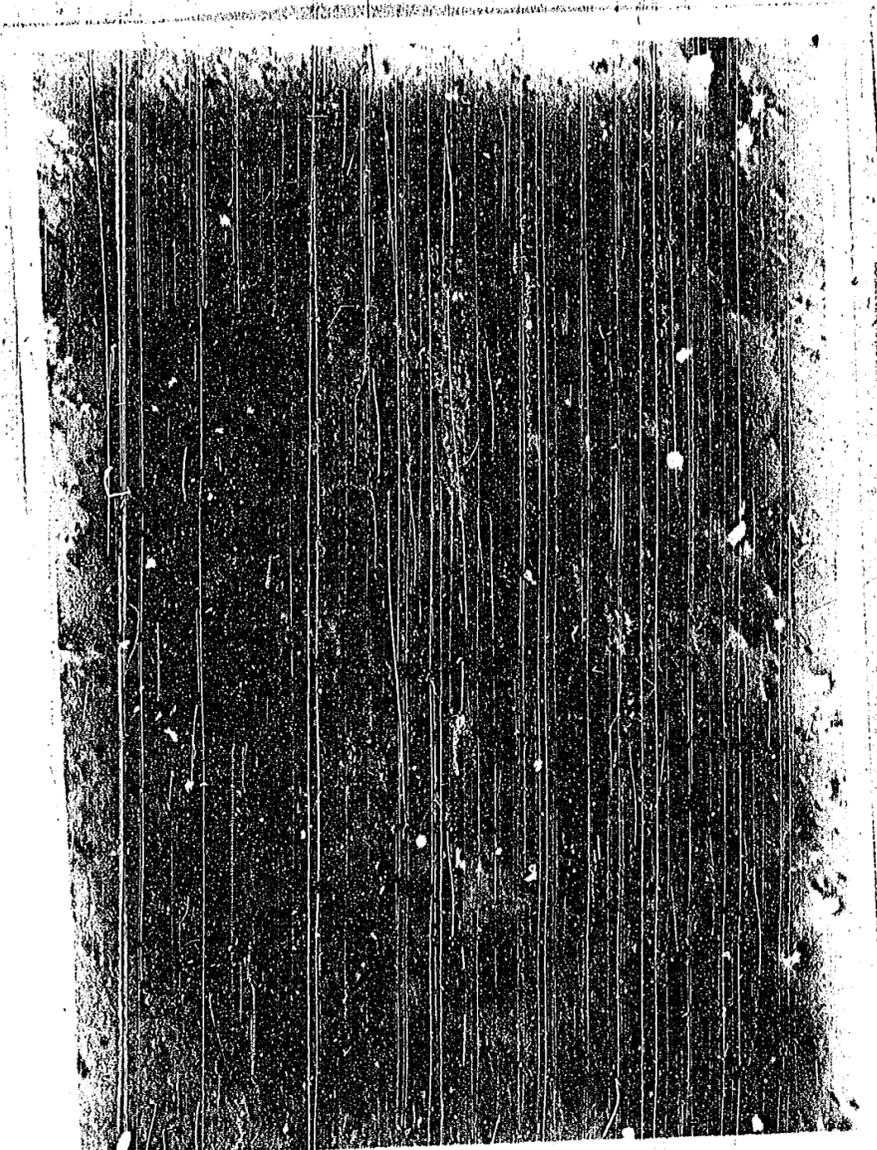
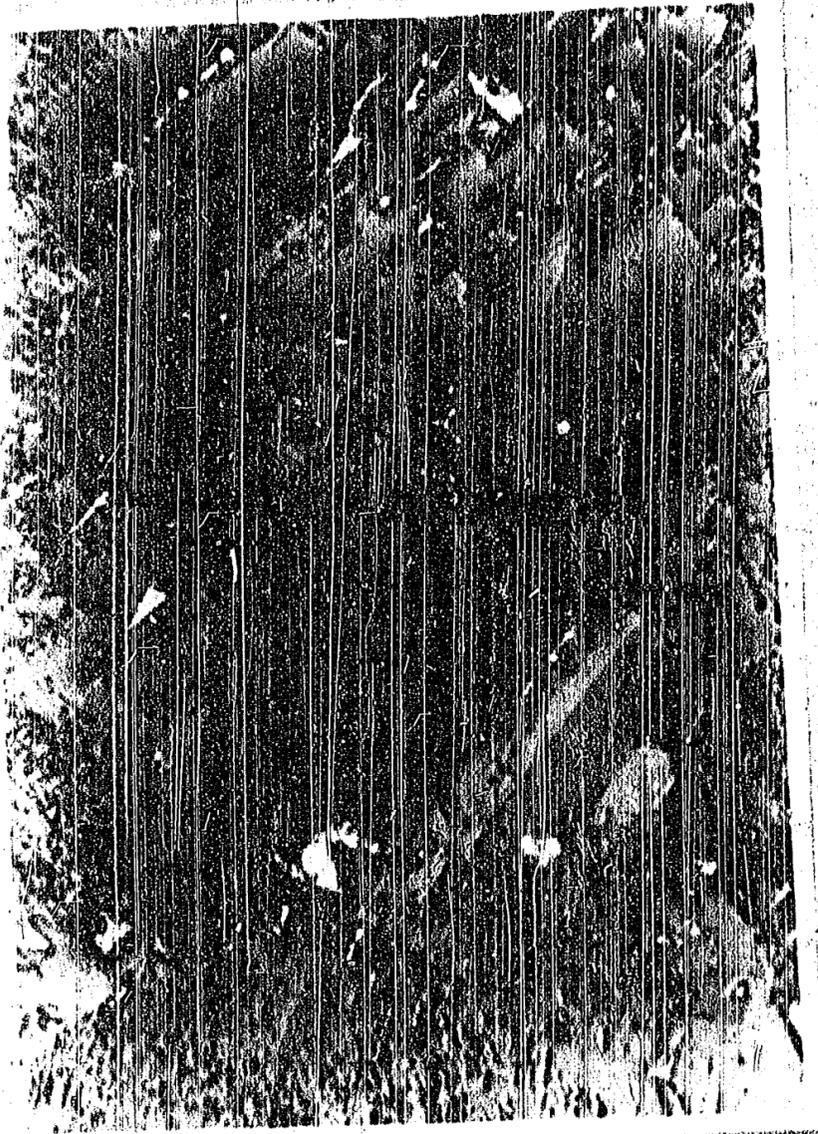


1323

1346

1327.

1330.



1325.

1328.

Die drei folgenden Schmelzen 1316 - 1318 enthalten bei sonst gleichem Ansatz K_2O . Die Schliffbilder sind wiederum weitgehend ähnlich; am meisten weicht 1317 ab, das MgO enthält. Hier nur sehr geringe Anisotropie nachzuweisen. In allen drei tritt aber ein vollkristallines, stark doppelbrechendes Bindemittel auf. Es scheint bei $SiO_2 + TiO_2$ die saure Zuschläge bei Zusatz von K_2O in irgendeiner Form sofort dieses glasige Bindemittel zu entstehen.

Bei den drei nächsten Kontakten 1319 - 21 ist K_2O durch CuO ersetzt. Die Folge ist eine starke Änderung. Die Schmelzen werden grob bis mitelflüssig, die Grundkristalle sind praktisch fugenlos eng verwachsen. Die Bindemittel fehlen völlig. Bei deutlicher Anisotropie zeigen die Schliffbilder praktisch keinerlei Unterschiede.

Die drei letzten Schmelzen dieser Reihe 1322 - 24 enthalten $K_2O + CuO$ gemeinsam. Wiederum sind die Schliffbilder einander weitgehend ähnlich. Anisotropie der Grundkristalle ist deutlich, Fugen sind nur wenig ausgebildet, enthalten aber vollkristallines Bindemittel. Es besteht der Eindruck, daß durch den Gehalt an CuO eine weitgehende Homogenisierung der Schmelzen hervorgerufen wird, die sogar die Aufnahme an sauren Zuschlägen bei Gegenwart von K_2O begünstigt.

Nach dem seither Dargestellten besteht der Eindruck, daß mit steigendem Molgewicht die sauren Zuschläge besser aufgenommen werden. Bei Gegenwart von zwei, z.B. $SiO_2 + TiO_2$ gemeinsam, übt das mit den niedrigeren Molgewicht seinen Einfluß aus, d.h. die Aufnahme der höheren, die sonst weitgehend ist, wird herabgesetzt. Besonders wird durch Gehalt an K_2O in der Schmelze die Ausscheidung begünstigt, d.h. es treten dann größere Mengen von "Bindemittel" bezeichneten Ausscheidungen zwischen den Magnetit-artigen Grundkristallen auf. Ist nur ein saurer Bestandteil vorhanden, so ist auch die Ausscheidung in Gegenwart von K_2O wesentlich geringer, bei TiO_2 allein fällt sie praktisch weg. Bei Zusatz von ZrO_2 ist das gut festzustellen. Schon die entsprechenden vorher beschriebenen Kontakte zeigen bei Gehalt von ZrO_2 allein kein Bindemittel. Wird daneben noch SiO_2 oder TiO_2 mitverwendet, beginnen sofort wieder die Ausscheidungen.

Das wird deutlich bei den beiden folgenden Reihen 1325-1330 und 1331-1346.

1325-30 sind aufgebaut auf den Kontakten 1288 und 1289 durch Zusatz von K_2O ergänzt. 1325, der nur auf Eisen mit einem Zusatz von ZrO_2 besteht (entsprechend 1288 mit TiO_2) zeigt ein sehr einfaches Schliffbild: innig verwachsene Kristalle mit müßiger bis schwacher Anisotropie, ohne Bindemittel. Auch 1326, der dem früheren 1289 entspricht, scheint durch den Ersatz von TiO_2 durch ZrO_2 eine erheblich einfachere Struktur mit wesentlich geringen Störungen zu haben, denn schon die Anisotropie ist viel geringer. Auf Zusatz von K_2O tritt keine merkliche Änderung bei den Grundkristallen ein, dafür treten vereinzelt kleine, meist verzwilligte Kriställchen mit lebhafter Doppelbrechung und scharfer, gerader Auslöschung auf. Bindemittel fehlt. (1327) tritt zu dem vorherigen Ansatz noch CaO , dann wird das Bild noch einfacher: bei schwacher Anisotropie ein sehr einheitliches Bild der Grundkristalle ohne Bindemittel (1328). Wird CaO durch BaO ersetzt, so wird lediglich die Anisotropie lebhafter (1329) und gemeinsam mit K_2O erscheinen dann neben den normalen Grundkristallen an einzelnen Stellen Schwärme kleiner verzwilligter Kriställchen der gleichen Art wie bei 1327 (1330).

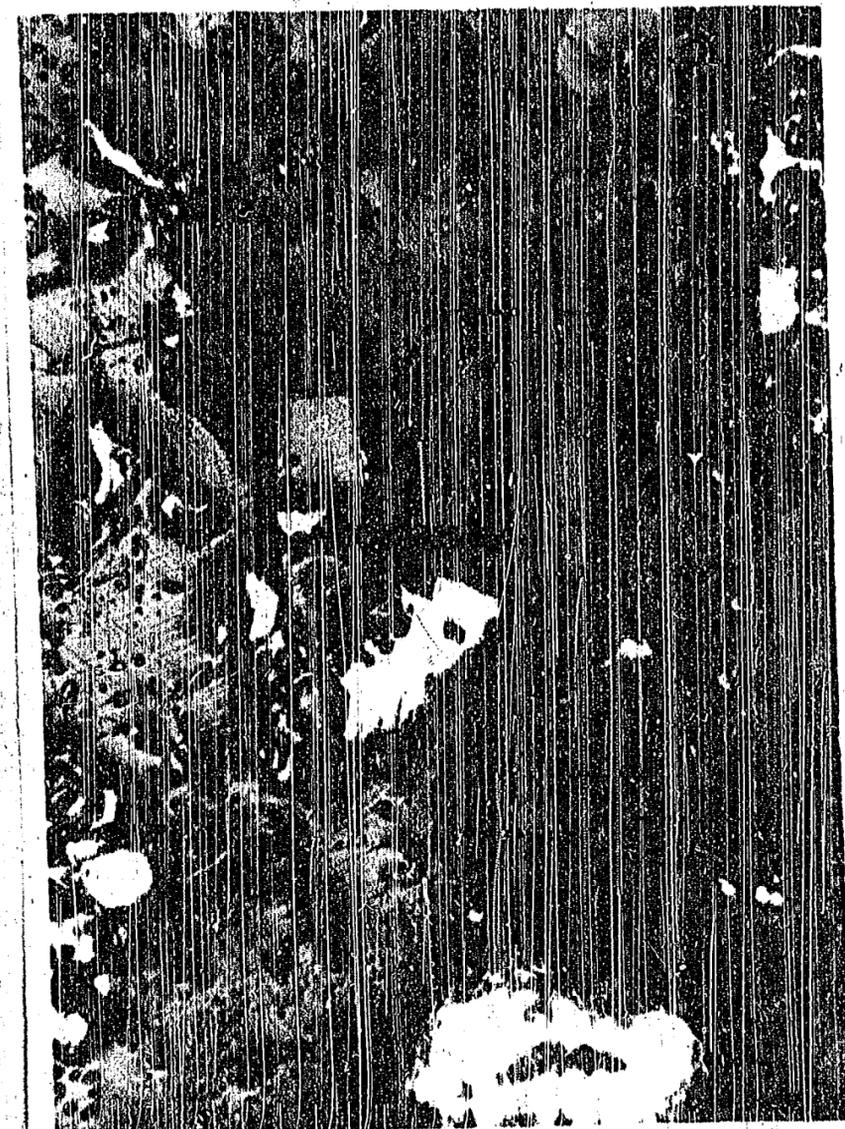
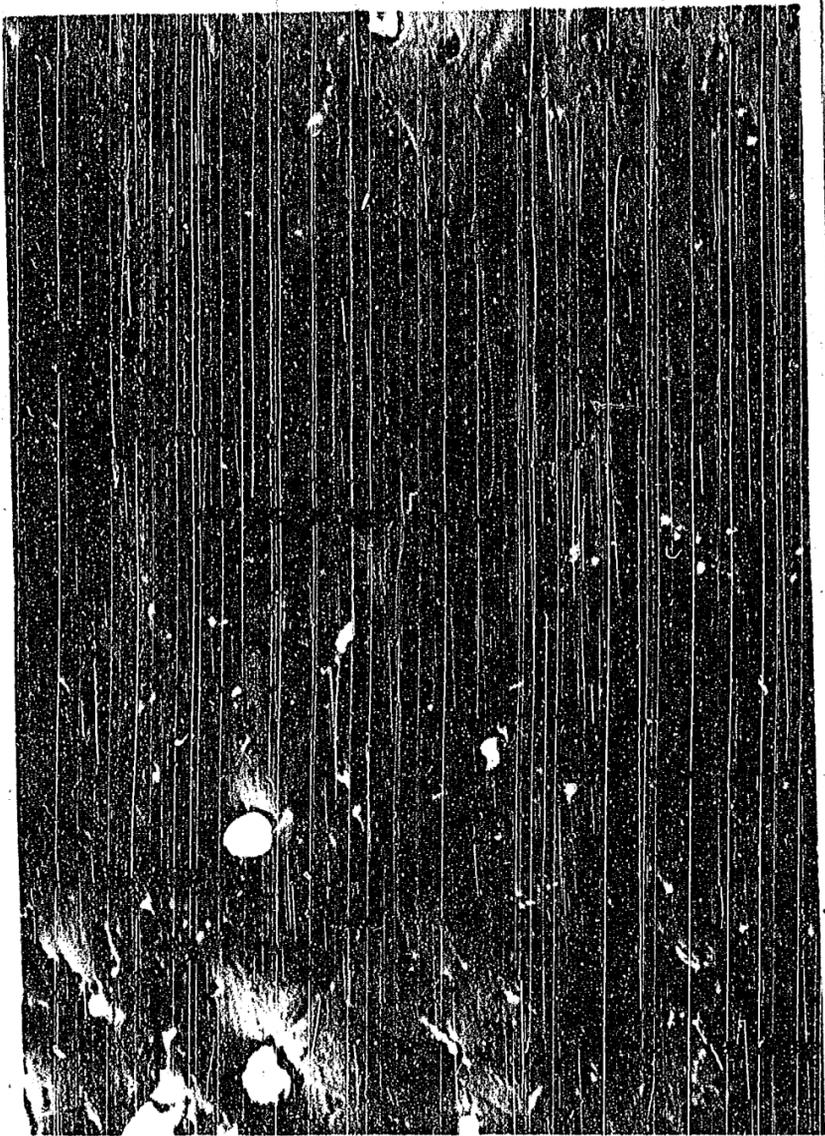
Die nächste und letzte Gruppe entsteht aus 1288 / 1289 durch Einführung von $\text{CuO} + \text{K}_2\text{O}$ und durch Ersatz von CaO durch BeO , MgO , ZnO , d.h. bei allen ist das ursprüngliche TiO_2 durch ZrO_2 ersetzt. Die Einführung von CuO bzw. $\text{CuO} + \text{K}_2\text{O}$ setzt im Vergleich zu den entsprechenden, vorhergehenden Schmelzen die Anisotropie noch weiter herab, d.h. die optische Einheitlichkeit wird weiter verbessert, d.h. die schon früher beobachtete Wirkung von CuO wird hier weiter bestätigt. Die folgenden Schmelzen sind Abwandlungen von 1289. CaO wird hier durch BeO , $\text{MgO} + \text{ZnO}$ ersetzt, dann wird K_2O , dann CuO und schließlich beides eingeführt. Die drei ersten der Reihe unterscheiden sich praktisch kaum voneinander. Dichte, gleichmäßige Kontaktmassen ohne Bindemittel haben die Grundmassen, bei lückenloser Verwachsung mäßige bis schwache Anisotropie und scharfe Auslöschung. Stellenweise sind deutlich Entmischungserscheinungen zu beobachten (1333-35). Die drei nächsten (1336-38) sind in gleicher Reihenfolge abgewandelt unter Zusatz von K_2O . Die Entmischungserscheinungen sind verschwunden. Die Korngrenzen meist nur infolge der schwachen Anisotropie der Grundkristalle nur erkennbar. Die Bilder der Anschliffe sind sehr ähnlich. Die Anisotropie scheint graduelle Unterschiede zu haben, beim Zusatz von MgO am stärksten zu sein.

In den folgenden Schmelzen 1339-41 scheint mit dem steigenden Molgewicht von BeO zu ZnO graduell ein Anstieg der Anisotropie zu erfolgen. Stellenweise sind in den Anschliffen Entmischungserscheinungen erkennbar. 1339 zeigt deutlich Entmischungen bei ganz schwacher Anisotropie. 1340 hat keine Entmischungsformen mehr. Anisotropie ist erheblich lebhafter bei scharfer Auslöschung. Dies erfährt bei 1341 noch eine merkliche Steigerung. Hier erscheint es, als ob einachsige Kristalle vorlägen, die senkrecht zur optischen Achse isotrop sind bei gerader Auslöschung. 1342-44 enthalten $\text{CuO} + \text{K}_2\text{O}$ zusammen. Optisch sind drei Schmelzen kaum verschieden. Sie zeigen alle 3 praktisch das gleiche Schliffbild: bei mäßiger Anisotropie scharfe, gerade Auslöschung. Andere optische Erscheinungen sind zweifelhaft. Bei 1345 ist als Erdalkali BaO , bei 1346 CaO vorhanden. Beide unterscheiden sich optisch nicht wesentlich voneinander. Beide sind mäßig bis deutlich anisotrop mit scharfer Auslöschung.

Es macht bei dieser ganzen Reihe von 1331-1346 bei vielen Anschliffen den Eindruck, daß hier die ursprünglich kubische Symmetrie abgewandelt ist in eine pseudo-kubische. Es ließe schon die gerade, scharfe Auslöschung darauf schließen, daß hier einachsige Kristalle, vermutlich tetragonale vorliegen, aber noch in pseudo-kubischer Form. Weiterhin weisen alle Schmelzen keinerlei Bindemittel auf, d.h. die 9-12 % ZrO_2 sowie die etwa 1,5 - 3 % CuO , sowie rund 1 % K_2O sind ohne weiteres in den Kristall aufgenommen worden. Der Zusatz von CuO scheint das Gefüge noch weiter zu vereinfachen und zu vereinheitlichen, so daß bei einzelnen Schmelzen optisch kaum Abweichungen von einfachem Magnetit zu beobachten sind, obgleich es sich dabei um 5-Stoffsysteme handelt. (1328, 1331, 1343, 1344, 1345, 1346). Es besteht nach allem der Eindruck, daß entgegen der Annahme, die Mehrstoffsysteme die bessere Wirksamkeit haben, die optisch eine einfache Struktur zeigen.

1334.

1340.

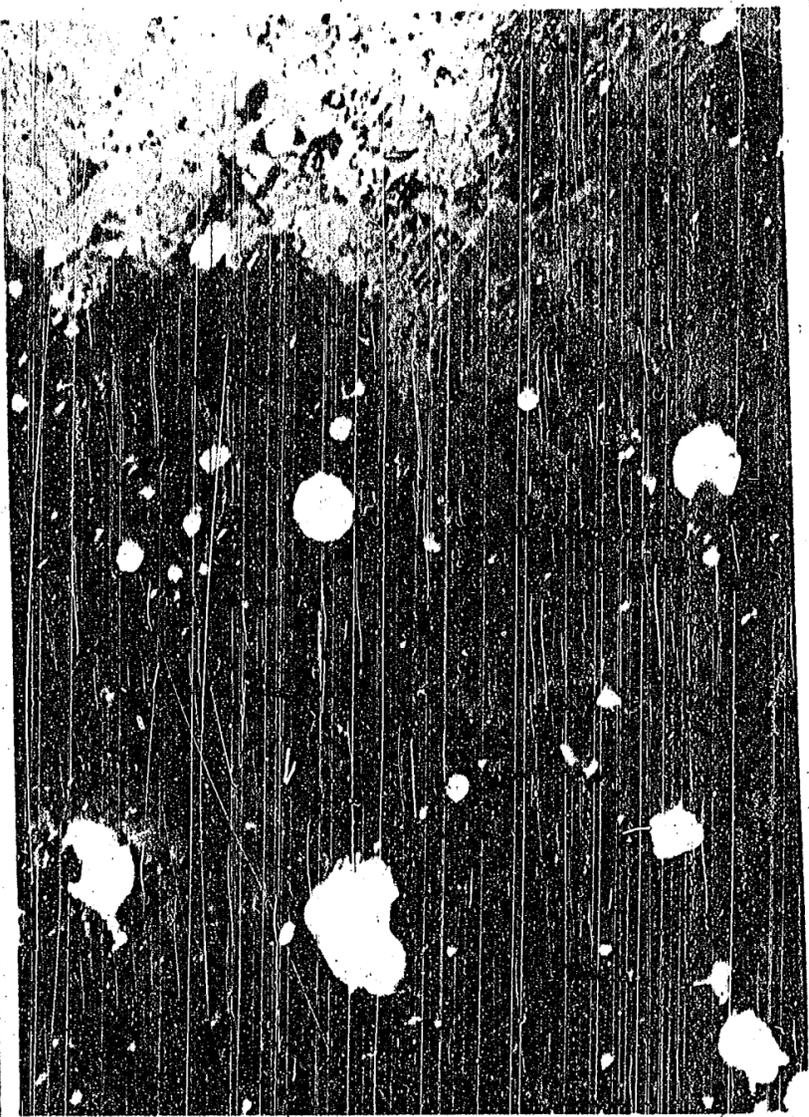


1331.

1337.

1341

1346



1344

II. Katalytische Wirksamkeit.

Über die von Dr. Ed. Linckh hergestellten Katalysatoren mir praktisch keine Versuchsergebnisse über deren Wirksamkeit vorliegen, ausser einigen nur mehr qualitativen Angaben, kann ich diese als Vergleichsmaterial nicht mit heranziehen.

Nur der Stammkontakt 997, der mehrfach geprüft wurde, wird als Vergleich eingesetzt.

Alle Kontakte wurden unter völlig gleichen Bedingungen gefahren, um brauchbare Vergleichswerte zu erhalten. Benutzt wurde der "Spiraltagen-Ofen", der von Dr. Ed. Linckh entwickelt wurde. Dies ist ein D-Ofen von 120 mm \varnothing und 120 cm Länge. Als Kontaktträger dient ein D-Kupferrohr von 8 mm \varnothing und 1,5 mm Wandstärke. Dieses ist in 8 Spiralen von je 65 mm \varnothing und 95 mm Abstand voneinander gebogen. Um die Spiralen werden Körbchen aus Messingdrahtnetz von 70 mm Durchmesser, 5 mm Höhe befestigt, die den Kontakt in einer Körnung von 6-12 mm aufnehmen. Durch die zentrale Öffnung der Spiralen ist ein HD-Kupferrohr geführt, das 4 Thermolemente für die Messung der Innentemperaturen umschließt. Der Kontaktträger steht frei im Ofeninnern und enthält rund 1 Ltr. Kontakt. Das Gas tritt am Kopf des Ofens ein, erreicht frei am Kontakt vorbei, wobei die Umsetzung im freien Austausch vor sich geht und verläßt den Ofen am Fußende. In einem anschließenden HD-Schlangenkühler werden die kondensierbaren Produkte niedergeschlagen und in Abscheider gesammelt. Nach dem Abscheider wird das Endgas über ein Regelventil entspannt und mit einer Gasuhr und einem Strömungsmanometer gemessen. Es wird täglich je 1 m³ pro Liter des Endgases durch einen A-Kohleturm geschickt zur Bestimmung des Endgasbenzins und der Gasole. Die Ofen werden mit Dampf, der in einem einfachen Überhitzer überhitzt werden kann, mittels der Spiralen beheizt bzw. gekühlt.

Für Anwendung kommt ein Mischgas von 16-18 % CO + 84-82 % Nullgas. Der Druck wird auf 100 at gehalten. Die Ofen werden bei 2700 Innentemperatur und einer Endgasentspannung von 100 Ltr/Std. angefahren. Nach 2 Tagen wird auf 280° und 250 Ltr/Std. Endgas gesteigert. Jede Einstellung wird 2 Tage lang gefahren und dann die Temperatur um jeweils 10° erhöht. Die Endgasmengen werden von 100 auf 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 bis zu 2500 oder 3000 Ltr/Std. gesteigert. Gemessen wird täglich außer dem Endgas und der Gasol- bzw. Benzinmenge im Endgas das aus dem Abscheider abgezogene Öl und Wasser, dessen Alkoholgehalt aus der Dichte und durch Destillation ermittelt wird. Hieraus kommen laufende Gasanalysen des Endgases.

Alle diese Bedingungen wurden bei den Vergleichen fest eingehalten. Die nachstehenden Tabellen enthalten die Ausbeuten der bisher beschriebenen Kontakte nach der oben angegebenen Fahrweise. Die Kontakte sind nach der "Verwandtschaft" der Ansätze zusammengestellt, um heraus den Einfluß der Zuschläge entnehmen zu können. Jeder Kontakt wird nach einer Vorreduktion bei 450° und 650° gefahren.

1. 997 und Abwandlungen durch TiO₂, ZrO₂, Ca und Cu.

Kontakt Nr.	Red. Temp.	0 1 g ccm/m ³	Leichtfl. ccm/m ³	Alkohol ccm/m ³	% Alko- hol im Wasser	% KW.	% Alk.	Ausbeute in ccm/m ³	g/m ³
997	450°	17,08	39,62	22,16	20,41	71,40	28,10	78,86	59,83
	650°	7,95	49,62	26,48	18,70	68,50	31,50	84,05	61,99
997CuK	450°	13,01	39,54	25,22	22,00	67,54	32,43	77,77	58,33
	650°	7,93	39,77	30,07	22,13	61,34	38,66	77,77	59,26
1290	450°	6,69	31,55	15,47	22,13	70,53	29,47	53,71	40,78
	650°	6,15	28,50	20,95	25,77	57,23	42,77	55,60	43,14
1295	450°	9,51	23,06	14,12	21,60	69,77	30,23	46,69	35,88
	650°	16,49	31,23	25,67	25,00	65,02	34,98	73,39	56,64
1297	450°	9,40	16,06	12,43	21,80	67,20	32,80	37,89	29,82
	650°	17,86	35,30	32,91	25,80	61,77	38,23	86,07	67,22
1298	450°	12,15	9,46	9,71	22,60	69,00	31,00	31,32	24,71
	650°	16,60	40,20	35,49	26,50	61,54	38,46	92,29	71,48
1301	450°	10,3	27,1	23,10	23,4	61,79	38,21	60,50	47,12
	650°	9,4	37,21	26,35	24,24	62,67	37,33	72,96	56,29
1302	450°	13,92	45,20	30,67	24,0	65,84	34,16	89,79	68,69
	650°	21,10	57,60	38,81	21,5	65,29	34,71	117,51	89,14
1302CuK	450°	23,70	46,20	31,30	18,10	69,07	30,93	101,20	76,26
	650°	29,70	66,40	42,30	19,5	66,40	32,94	138,40	104,20
1303	450°	9,39	28,7	24,22	22,72	61,13	38,87	62,31	48,63
	650°	12,08	47,80	33,84	24,56	63,89	36,11	93,72	71,49
1304	450°	18,03	45,15	34,32	21,43	64,90	35,10	97,50	74,45
	650°	18,44	57,08	37,73	23,70	66,68	33,32	112,89	75,47

Der Vergleichskontakt ist der von Dr. Ed. Linckh angegebene Kontakt Nr. 997 (S. DRP. 708512). Dieser wird aus folgendem Ansatz erschmolzen: 89,5 % Eisen, 2,24 % TiO_2 , 2,24 % Si-Pulver, 2,24 % MnO , 180 K.OH. Der anschließende Kontakt 997 CuK enthält 2,03 % Cu-Pulver zusätzlich im gleichen Ansatz.

1290 ist prinzipiell gleich, mit einem Zuschlag von 4,5 % $CaCO_3$ im Ansatz. 1295 enthält bei sonst gleichem Ansatz wie 1290 ZrO_2 statt TiO_2 und 1297 statt Si TiO_2 und statt TiO_2 ZrO_4 bis schließlich bei 1298 alle "sauren" Zuschläge durch ZrO_2 ersetzt werden. Bei 1301 bis 1304 sind vorher beschriebene Kontakte dadurch abgewandelt, daß die Eisenmenge im Ansatz verdoppelt wurde. Es entsprechen unter dieser Änderung: 1301 = 1290, 1302 = 1295, 1303 = 1297 und 1304 = 1298. Bei 1302 CuK ist der Ansatz durch Zuschlag von 0,8 % Cu-Pulver zum gleichen Ansatz wie 1302 erweitert.

Soweit aus der Tabelle sich erkennen läßt, rufen die Abwandlungen folgende Wirkungen hervor:

1) Kupfer.

Kupfer als Ersatz von Alkali setzt die Wirkung stark herab. Dagegen in Gemeinschaft mit KOH in äquivalenter Menge wird neben der beträchtlichen Erhöhung der Temperaturbeständigkeit eine beträchtliche Erhöhung der Alkoholausbeute bewirkt, meistens eine starke Erhöhung der Ausbeute allgemein.

2) Calcium.

Die Wirkung von CaO ist hier unsicher erkennbar. Es besteht aber der Eindruck, als ob Ca die Schmelze einheitlicher und die Aufnahme der Zuschläge gleichmäßiger und vollständiger mache ("Lösungsvermittler").

3) ZrO_2 .

Wird SiO_2 durch TiO_2 und TiO_2 durch ZrO_2 und schließlich beides durch ZrO_2 ersetzt, so ist damit sowohl eine Steigerung der Ausbeute allgemein, der Alkoholausbeute im Besonderen zu beobachten. Die Erhöhung der Molgewichte der Zuschläge scheint also eine Erhöhung der Kontaktwirkung und damit der Ausbeute hervorzurufen.

1) Erhöhung des Eisengehaltes scheint, soweit erkennbar, desgleichen eine Verbesserung der Ausbeuten im Gefolge zu haben.

2. 1288 und Abwandlungen.

Kontakt Nr.	Red. Temp.	Öle com/m ³	Leichtfl. com/m ³	Alkohol com/m ³	% Alkohol im Wasser	% KW.	% Alk.	Ausbeute in	
								com/m ³	g/m ³
1288	450°	4,08	17,78	10,46	22,57	67,64	32,36	32,32	24,33
	650°	1,16	25,20	12,35	13,36	68,06	31,94	38,71	28,59
1288 K	450°	18,06	42,40	33,70	22,10	64,21	35,79	94,16	71,97
	650°	11,69	48,10	35,72	24,1	62,60	37,40	95,51	74,26
1288 CuK	450°	16,60	42,60	36,36	22,0	61,95	38,05	95,56	73,16
	650°	6,70	39,00	32,50	28,2	58,44	41,56	78,20	72,72
1325	450°	8,55	30,91	18,58	13,30	68,00	32,00	58,04	44,64
	650°	4,50	27,06	25,49	20,37	55,32	44,68	57,05	43,54
1327	450°	26,10	45,81	42,90	24,15	62,65	37,35	114,81	89,81
	650°	14,49	23,16	26,10	28,80	59,06	40,94	63,75	50,72
1331	450°	7,64	41,95	15,44	10,74	76,26	23,74	49,59	48,20
	650°	26,53	58,06	47,41	23,03	64,08	35,92	132,30	97,00
1332	450°	3,83	29,89	7,47	7,86	81,86	18,14	33,62	38,50
	650°	8,38	43,38	16,28	12,53	75,62	24,38	68,02	48,27

1288 ist das Modell, das im Wesentlichen für die neueren Kontakte den Ausgangspunkt bildete. Er leitet sich ab von Titanomagnetit $Fe_3O_4 + FeO \cdot TiO_2$ durch von Zusatz KOH und Kupfer, durch Ersatz von TiO_2 . Durch ZrO_2 wurde er hier abgewandelt.

1288, dessen Ansatz 83,0 % Eisen + 17 % TiO_2 enthält, ist ein sehr schlechter Kontakt. 1288 K enthält nur die halbe Menge $TiO_2 + \frac{1}{5}$ Mol K_2CO_3 , wobei eine bedeutende Verbesserung erzielt wird. 1288 CuK enthält noch $\frac{1}{4}$ Mol Cu-Pulver im Ansatz, aber es läßt sich keine merkliche Änderung festlegen, höchstens eine gewisse Neigung zum "Verschmieren" des Kontaktes, d.h. Nachlassen der Kontaktwirkung durch Einlagerung höher molarer organischer Stoffe. Bei 1325 ist bereits TiO_2 durch ZrO_2 ersetzt. 1327 hat gleichen Ansatz wie 1325 mit einem Zusatz von K_2CO_3 , 1331 statt K_2CO_3 einen Zuschlag von Cu-Pulver und 1332 sowohl Cu wie K_2CO_3 in Ansatz von 1325.

In diesen Fällen ergeben sich folgende Schlüsse:

- 1.) KOH bewirkt einen sprunghaften Anstieg.
- 2.) ZrO₂ steigert desgleichen die Ausbeuten sehr beträchtlich.
- 3.) Kupfer als Zuschlag läßt nichts Klares erkennen.

Bei dieser Gruppe sind im Gegensatz zu den seitherigen Erfahrungen jeweils die bei 450° reduzierten Kontakte erheblich besser als die bei 650° reduzierten.

3. 1289 und Abwandlungen durch TiO₂, ZrO₂, Cu + K.

Kontakt Nr.	Red. Temp	Ö l e ccm/m ³	Leichtfl. ccm/m ³	Alkohol ccm/m ³	% Alko- hol im Wasser	% KW.	% Alk.	Ausbeute in ccm/m ³ g/m ³	
1289	450°	4,27	16,05	12,02	21,02	62,83	37,17	32,34	24,75
	650°	1,65	35,02	18,10	13,75	57,16	42,84	54,77	40,66
1289 K	450°	15,30	36,10	27,70	21,00	64,98	35,02	79,10	61,04
	650°	9,10	49,93	44,50	26,70	56,02	43,98	101,35	81,52
1289 CuK	450°	11,60	30,1	27,6	22,1	60,17	39,83	69,30	53,58
	650°	6,70	39,00	32,50	28,20	58,44	41,56	78,20	62,03
1326	450°	4,99	32,56	10,59	9,33	78,00	22,00	48,14	33,48
	650°	4,36	30,25	14,57	14,58	70,37	29,63	49,18	35,67
1328	450°	19,63	53,90	44,65	24,05	62,23	37,77	118,18	86,85
	650°	21,18	55,41	48,21	25,61	61,37	38,63	124,80	93,93
1329	450°	6,08	36,00	13,01	11,27	57,61	42,39	55,09	38,99
	650°	3,68	33,84	13,19	6,80	73,91	26,01	50,22	35,59
1330	450°	25,20	52,36	44,00	24,06	63,70	36,30	121,56	91,26
	650°	12,64	41,47	38,44	26,34	58,47	41,53	92,55	69,37
1291	450°	9,15	63,20	12,00	10,46	85,77	14,23	84,35	59,34
	650°	22,24	50,23	27,75	18,91	72,28	27,72	100,22	73,47
1292	450°	6,47	40,20	12,20	14,58	79,28	20,72	58,87	40,77
	650°	3,58	40,68	12,44	11,40	80,20	19,80	56,70	38,63
1293	450°	10,67	37,45	13,75	14,12	77,78	22,22	61,87	44,65
	650°	4,46	34,75	11,87	10,59	77,20	22,80	51,08	35,04
1294	450°	8,36	42,80	11,95	12,29	81,06	18,94	63,11	44,01
	650°	2,12	22,42	9,90	8,48	71,23	28,77	34,44	24,84
1345	450°	33,82	58,00	47,06	22,63	65,32	34,68	138,88	103,01
	650°	25,55	37,44	27,61	23,31	69,52	30,48	90,60	67,05
1346	450°	29,90	39,63	45,07	21,43	66,03	33,97	114,60	99,53
	650°	20,60	36,00	33,87	23,60	62,56	37,44	90,47	68,77

Der Grundkontakt Nr. 1289 entspricht dem Kontakt 1288, der durch Zusatz von CaCO_3 als "Lösungsvermittler" ergänzt ist:

79,92 % Eisen,
18,03 % TiO_2 ,
2,05 CaCO_3

1289 K ist durch 1,7 % K_2CO_3 ergänzt; bei 1289 CuK tritt noch Kupfer hinzu. 1326 enthält statt TiO_2 wieder ZrO_2 , 1328, der beste Kontakt dieser Gruppe, zusätzlich K_2CO_3 zum Ansatz 1326. Bei 1329 ist bei gleichem Ansatz wie 1326 das CaCO_3 durch BaCO_3 ersetzt, bei 1330 tritt wieder K_2CO_3 zum vorherigen Ansatz. 1291 - 1294 sind gedacht als Eisen - Zink - Kalk - Spinelle, von denen speziell eine bessere Katalyse von Alkoholen erhofft werde. 1291 hatte einen Ansatz von 76,2 % Eisen, 13,2 % ZnCO_3 , 10 % CaCO_3 . 1292 enthält noch 66,7 % Eisen, 13,6 % ZnCO_3 , 11 % CaCO_3 und 8,73 % TiO_2 . 1293 und 1294 enthalten die doppelte Menge Eisen.

1345 ist angesetzt nach dem Vorbild von Titanomagnetit, bei dem aber TiO_2 durch ZrO_2 ersetzt ist, CaCO_3 durch BaCO_3 und außerdem noch Cu und K_2CO_3 zugesetzt sind. 1346 ist wie 1345 angesetzt mit Ca statt Ba.

Wie bereits vorher festzustellen war, wird durch Kupfer und Kalium eine wesentliche Verbesserung erzielt, Kupfer setzt zwar die Wirksamkeit im allgemeinen etwas herab, macht aber die Kontakte widerstandsfähiger, vor allem gegen Rußabscheidung. ZrO_2 erhöht gegen die TiO_2 -haltigen Kontakte die Ausbeuten beträchtlich. Ca und Ba scheinen in ihrer Auswirkung ungefähr gleichwertig.

Die zinkhaltigen Mischspinelle hatten sehr enttäuscht, obwohl vielleicht bei systematischer Abwandlung doch noch brauchbare Ergebnisse zu erhoffen sind.

Jedenfalls enthält diese Gruppe mit die besten Kontakte mit den besten Alkoholwerten 1289 K, vor allem 1328, 1330, außerdem 1345 und 1346.

4. 1299 und 1300 (Ba.) Abwandlungen in 1307 - 1312.

Kontakt Nr.	Red. Temp.	Ö l e ccm/m ³	Leichtfl. ccm/m ³	Alkohol ccm/m ³	% Alko- hol im Wasser	% KW.	% Alk.	Ausbeuten in ccm/m ³ g/m ³	
1299	450°	14,26	33,94	21,28	21,90	69,33	30,67	69,48	52,69
	650°	8,93	23,60	19,38	27,03	62,66	37,34	51,91	39,85
1300	450°	9,30	29,30	20,47	24,00	65,34	34,66	59,07	45,81
	650°	14,91	40,98	32,82	26,13	63,00	37,00	88,71	67,59
1305	450°	10,40	30,84	25,53	23,10	61,73	38,24	66,77	51,54
	650°	11,50	43,27	39,51	23,43	58,09	41,90	94,28	73,66
1306	450°	14,78	36,43	27,16	21,19	65,34	34,60	78,37	60,16
	650°	11,33	43,80	36,11	23,25	60,38	39,62	91,14	70,13
1307	450°	20,50	39,40	28,20	22,01	67,94	32,01	88,10	69,38
	650°	16,21	32,70	25,09	21,69	66,15	33,85	74,00	55,94
1308	450°	12,50	35,80	30,70	24,37	61,14	38,86	79,00	61,10
	650°	7,80	38,84	35,55	20,38	56,74	43,26	82,19	62,49
1309	450°	14,26	28,67	24,00	23,60	70,15	29,85	66,93	51,20
	650°	8,73	35,25	32,01	23,07	57,85	42,15	75,99	59,05
1310	450°	21,67	43,90	33,25	21,10	66,35	33,65	98,82	74,90
	650°	12,75	40,83	34,20	21,24	60,97	39,03	87,18	67,12
1311	450°	19,11	47,54	33,24	22,10	66,72	33,28	99,89	73,71
	650°	8,50	44,08	30,05	20,40	63,70	36,30	82,63	62,59
1312	450°	15,69	43,67	33,21	24,14	64,12	35,88	92,57	70,01
	650°	4,54	34,30	26,35	19,34	59,60	40,40	65,19	50,06
1308 Cuk	450°	24,60	38,20	31,70	20,20	66,45	33,55	94,50	71,12
	650°	19,80	50,20	39,30	23,20	75,11	24,89	109,30	84,80
1310 Cuk	450°	24,70	41,50	22,60	16,50	74,55	25,45	88,80	65,91
	650°	16,75	49,80	28,00	20,35	70,39	29,61	94,55	72,47
1311 Cuk	450°	22,90	39,00	27,10	16,40	69,55	30,45	89,00	66,90
	650°	16,27	60,1	36,59	19,96	67,61	32,39	112,96	85,96

Hier sind die Kontakte 1299 und 1300 abgewandelt, also Kontakte, die als sauren Bestandteil vorwiegend ZrO_2 enthalten.

1299 entspricht dem schon beschriebenen Kontakt 1298, also einem ZrO_2 -haltigen Kontakt mit Kalkzusatz, bei dem der Kalk durch $BaCO_3$ ersetzt wurde. Hieraus weiter entwickelt ist 1300, bei der in 1299 noch vorhandene Rest TiO_2 durch ZrO_2 ersetzt ist, sodaß als saurer Zuschlag nur ZrO_2 vorhanden ist.

1305 und 1306 entsprechen 1299 bzw. 1300 mit der doppelten Eisermenge.

1307 bis 1312 entsprechen 1299 bzw. 1305, bei denen das $BaCO_3$ im Ansatz durch La_2O_3 , "Gemischoxyd Auer" oder Didymoxyd ersetzt wurde. Dies sind Kontakte 1307 bis 1309. Das "Gemischoxyd Auer" ist ein Gemisch von im wesentlichen Lanthanoxyd und Neodymoxyd.

Bei 1310 - 1312 ist bei sonst gleichem Ansatz wiederum das Eisen verdoppelt. 1308 CuK, 1310 CuK und 1311 CuK enthalten einen Zuschlag von je rund 1 % Cu.

Aus den seitherigen Ergebnissen, besonders nach dieser Tabelle, ist zu entnehmen, daß die Änderung der sauren Zuschläge sich wesentlich stärker auswirkt, als die Änderung der basischen Zuschläge, abgesehen von KOH bzw. Cu. Der Ersatz von Ca durch Ba bringt eine geringe Verschlechterung, während die Einführung der seltenen Erden keinen nennenswerten Einfluß ausübt. Wie schon erwähnt, zeigt sich auch hier wieder eindeutig der starke Einfluß von Cu gemeinsam mit K_2O .

5. 1313 - 1324 = Abwandlungen von 1289.

Kontakt Nr.	Red. Temp.	Ö l e ccm/m ³	Leichtfl. ccm/m ³	Alkohol ccm/m ³	% Alko- hol im Wasser	% KW.	% Alk.	Ausbeute in ccm/m ³	g/m ³
1313	450°	5,80	21,60	16,20	24,35	61,98	38,02	43,60	33,91
	650°	1,85	29,70	14,20	14,70	68,96	31,04	45,75	33,44
1314	450°	7,07	26,20	16,57	17,50	66,75	33,25	49,84	37,72
	650°	3,80	30,70	15,70	14,30	68,73	31,27	50,20	37,05
1315	450°	7,46	25,20	17,24	16,35	65,45	34,55	49,90	38,83
	650°	1,40	30,30	13,40	14,20	70,29	29,71	45,10	34,72
1316	450°	11,13	19,30	21,17	21,40	58,97	41,03	51,60	41,19
	650°	10,80	38,90	28,50	24,50	63,56	36,44	78,20	60,72
1317	450°	11,00	25,00	26,60	29,20	57,50	42,50	62,60	49,98
	650°	12,00	33,00	26,20	24,20	63,20	36,80	71,20	56,50
1318	450°	8,70	23,70	24,20	26,70	57,24	42,76	56,60	43,39
	650°	9,60	34,80	25,80	25,00	63,25	36,75	70,20	54,64
1319	450°	0,02	17,80	15,00	18,10	54,28	45,72	32,82	23,91
	650°	8,54	26,80	21,52	20,27	63,55	36,45	56,86	43,39
1320	450°	-	16,80	12,10	17,20	58,28	41,72	29,00	21,20
	650°	3,18	35,10	14,96	16,09	70,40	29,60	53,24	32,43
1321	450°	2,28	31,60	10,70	13,70	76,00	24,00	44,58	31,66
	650°	6,27	33,60	17,40	17,90	69,02	30,98	57,27	42,26
1322	450°	3,48	25,20	16,45	21,10	63,52	36,48	45,13	34,49
	650°	17,23	25,10	31,58	23,90	57,20	42,80	73,91	59,62
1323	450°	3,37	19,40	13,40	23,60	62,95	37,05	36,17	25,91
	650°	9,62	22,80	19,68	22,10	62,20	37,80	52,10	40,58
1324	450°	4,30	18,60	11,70	23,20	66,15	33,85	34,60	26,65
	650°	6,41	16,31	21,31	23,99	51,55	48,45	44,03	35,44

Diese Gruppe leitet sich ab von Kontakt 1289, der einen Ansatz hat von 80 % Eisen, 18 % TiO₂ und 2 % CaCO₃. Es wird hierbei das CaCO₃ wechselnd ersetzt durch BeCO₃, MgO und Zn in äquivalenten Mengen, dann wird variiert durch Zusatz von K₂CO₃, dann Cu und zuletzt von beiden zusammen. Also 1313 - 1315 enthalten statt CaO, BeO, MgO, ZnO. Dann bei 1316 - 1318 Zusatz von K₂O, bei 1319 - 21 ein Gehalt von CuO und schließlich bei 1322 - 24 K₂O + CuO zusammen.

Der Erfolg des Ersatzes von CaO ist zweifelhaft. Die gewonnenen Ergebnisse halten sich in den gleichen Grenzen, die bei dem unveränderten 1289 erhalten wurden.

BeO + MgO scheinen dem ZnO eindeutig überlegen. Es entspricht dieser Befund den Erfahrungen, die bei den in Tabelle 4 zusammengefaßten Versuchen gemacht wurden und aus denen hervorging, daß die Variation der basischen Zuschläge nur von geringem Einfluß ist.

G. 1333 - 1344. Abwandlungen von 1289 mit Zr, Be, Mg, Zn + Cu, K.

Kontakt Nr.	Red. Temp.	Ö l e ccm/m ³	Leichtfl. ccm/m ³	Alkohol ccm/m ³	% Alko- hol im Wasser	% KW.	% Alk.	Ausbeuten in ccm/m ³ , g/m ³	
1333	450°	18,43	35,55	34,49	23,36	61,02	38,98	88,27	74,71
	650°	17,86	40,16	22,19	13,36	72,33	27,67	80,21	58,01
1334	450°	8,65	32,70	7,96	4,66	83,86	16,14	49,31	35,25
	650°	10,85	39,00	14,88	11,51	77,01	22,99	64,73	46,00
1335	450°	5,42	32,96	10,76	10,77	78,10	21,90	49,14	35,49
	650°	17,79	39,27	16,58	14,00	64,32	35,68	73,64	51,41
1336	450°	16,68	26,21	35,59	24,34	54,65	45,35	78,48	62,65
	650°	28,88	36,06	45,67	24,41	58,71	41,29	110,61	84,98
1337	450°	21,39	48,53	42,31	22,92	61,75	38,25	112,23	89,19
	650°	28,35	38,75	34,20	22,55	66,24	33,76	101,30	75,17
1338	450°	18,50	43,60	32,07	22,28	65,94	34,06	94,17	73,01
	650°	22,62	35,38	36,91	21,81	61,53	38,47	94,91	70,63
1339	450°	11,39	32,25	13,51	12,12	76,36	24,64	57,15	40,56
	650°	20,16	31,06	16,21	15,03	75,96	24,04	67,43	49,23
1340	450°	12,31	50,14	17,08	11,28	78,52	21,48	79,53	56,53
	650°	30,49	37,76	25,26	14,50	72,99	27,01	93,51	66,51
1341	450°	7,18	33,73	11,43	10,31	78,16	21,84	52,34	39,88
	650°	25,19	40,35	22,08	17,13	74,80	25,20	87,62	62,71
1342	450°	18,93	44,29	31,89	22,81	66,47	33,53	95,11	71,85
	650°	20,78	33,06	37,71	23,41	58,81	41,19	91,55	68,70
1343	450°	32,85	54,80	49,43	23,41	63,94	36,06	137,08	102,70
	650°	20,54	36,94	34,73	24,38	62,34	37,66	92,21	68,44
1344	450°	29,02	60,56	43,09	21,53	67,52	32,48	132,67	98,09
	650°	28,22	42,38	35,22	23,75	66,72	33,28	105,82	78,53

Diese Gruppe entspricht in ihrem Aufbau und den Variationen ganz der vorhergehenden, nur daß statt TiO₂ die äquivalente Menge ZrO₂ zugesetzt ist. Die drei ersten enthalten wieder BeO, MgO und ZnO; die drei nächsten haben K₂O als Zusatz, die folgenden CuO und die drei letzten beides.

Es ist hier wieder eindeutig der wesentlich stärkere Einfluß des sauren Anteils des ZrO₂ zu erkennen. Die erhaltenen Werte liegen weit über denen der vorhergehenden Gruppe und ergeben z.T. sehr gute Ergebnisse, die über der 100 g-Grenze liegen. Klar erkennbar ist der Anstieg bei Zusatz von K₂O. Mit CuO allein ist wieder ein deutlicher Abfall erkennbar, während CuO und K₂O zusammen wieder die besten Ergebnisse bringen. Im Gegensatz zu den seitherigen Erfahrungen ist bei dieser Gruppe anscheinend die Reduktion bei 450° günstiger.

Als wesentliches Ergebnis der seitherigen Versuche, wie sie in den vorstehenden Tabellen dargestellt sind, läßt sich aussagen:

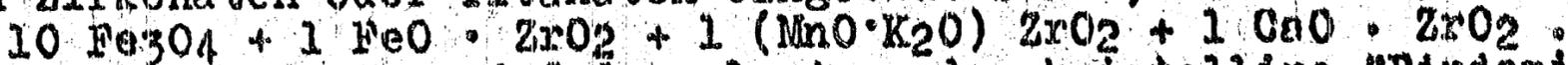
Zur Synthese von Alkoholen mit Hilfe der Eisenschmelzkatalysatoren hat sich gezeigt, daß die "sauren" Zuschläge den wesentlich stärkeren Einfluß ausüben. Hier ist ein günstiger Einfluß mit dem steigenden Molgewicht eindeutig. Die Gegenwart zweier sauren Substanzen, SiO_2 neben TiO_2 , setzt im allgemeinen den Einfluß des höher molaren Anteils herab.

Der Einfluß der basischen Zusätze ist merklich geringer. Hier scheint CaO die günstigsten Werte zu geben. Eine Ausnahme machen hier $\text{K}_2\text{O} + \text{CuO}$. Es scheint also das sich speziell auf die Erdalkalimetalle zu beziehen. K_2O bewirkt meist eine beträchtliche Steigerung der Ausbeuten, besonders unter Begünstigung der Kohlenwasserstoffe. CuO , das als Ersatz von K_2O eingeführt wurde, bewirkt eindeutig eine Homogenisierung der Schmelzen und setzt die Verrußung beträchtlich herab, ja verhindert sie in einzelnen Fällen vollständig. Gemeinsam mit K_2O ruft CuO , das für sich allein die Wirksamkeit meist etwas herabsetzt, eine beträchtliche Steigerung der Kontaktwirkung hervor.

Die seitherigen Ergebnisse wurden bei Versuchen mit den 1 Ltr.-Öfen (Spiral-Etagen-Öfen) im einfachen geraden Durchgang erhalten. Diese Zahlen sind nicht als die Höchstwerte zu betrachten. Die Erfahrung der Versuche im größeren Ofen mit 16 - 18 Ltr. Kontaktinhalt mit Gaskreislauf, also unter halbtechnischen Bedingungen, ergab durchweg merklich bessere Ausbeuten. Aus den bis jetzt vorliegenden Kontakten wurden die seither besten, im Ganzen 16 Kontakte für die Prüfung unter halbtechnischen Bedingungen ausgeschieden. Nach Wiederherstellung der Apparatur, die durch Reindeinwirkung teilweise zerstört ist, sollen die Versuche durchgeführt werden. Es ist zu hoffen, daß hierbei z.T. wesentlich günstigere Versuchsergebnisse erhalten werden.

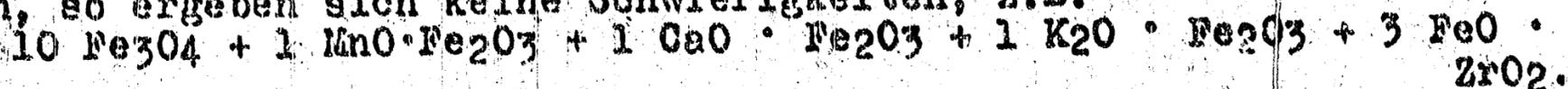
III. " Korrigierte " Kontakte.

Bei Ausarbeitung der seither geschilderten Kontakte waren bestimmte Annahmen und Vorstellungen über den Bau der unreduzierten Kontakte maßgebend. Wie schon vorher gesagt, wurde als Grundlage der Titanomagnetit betrachtet: $x \text{ FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + y \text{ FeO} \cdot \text{TiO}_2$. Bei der Ausarbeitung der weiteren Kontakte wurde entsprechend angenommen, daß neben dem Fe_3O_4 als vorherrschender Grundmasse die anderen Zuschläge in Gestalt von Zirkonaten oder Titanaten eingebaut seien, z.B. K 1298:



Es wurde angenommen, daß das glasige oder kristalline "Bindemittel" aus diesen Zuschlägen bestünde.

Die Umrechnung der Ansätze auf Mol % ergab bei Zugrundelegung der Auffassung, wie sie obiges Beispiel erläutert, Unstimmigkeiten. Wurde dagegen angenommen, daß die basischen Zuschläge in Gestalt von Ferriten, die sauren als entsprechende Ferroverbindungen aufgenommen werden, so ergeben sich keine Schwierigkeiten, z.B.



Bei der Umrechnung der Ansätze auf Mol% ergeben sich einfache Zahlenverhältnisse, die sich durch Teilung durch 2,5 scheinbar auf ideale vereinfachte Formeln zurückführen ließen. Hierfür folgende Beispiele:

		Mol %	abgerundet	vereinfacht
<u>K 997 :</u>				
FeO	• Fe ₂ O ₃	75,22	7,5	30
MnO	• Fe ₂ O ₃	5,02	5	2
K ₂ O	• Fe ₂ O ₃	2,56	2,5	1
FeO	• SiO ₂	12,50	12,5	5
FeO	• TiO ₂	4,48	5	2
<hr/>				
<u>K 997 CuK:</u>				
FeO	• Fe ₂ O ₃	70,56	70	28
CuO	• Fe ₂ O ₃	5,06	5	2
MnO	• Fe ₂ O ₃	5,00	5	2
K ₂ O	• Fe ₂ O ₃	2,52	2,5	1
FeO	• SiO ₂	12,30	12,5	5
FeO	• TiO ₂	4,42	5	2
<hr/>				
<u>1302 CuK :</u>				
FeO	• Fe ₂ O ₃	74,29	70	28
CuO	• Fe ₂ O ₃	2,14	2,5	1
MnO	• Fe ₂ O ₃	4,28	5	2
CaO	• Fe ₂ O ₃	4,28	5	2
K ₂ O	• Fe ₂ O ₃	2,14	2,5	1
FeO	• SiO ₂	4,28	5	2
FeO	• ZrO ₂	8,58	10	4
<hr/>				
<u>1328 :</u>				
FeO	• Fe ₂ O ₃	73,84	75	30
CaO	• Fe ₂ O ₃	1,78	2,5	1
K ₂ O	• Fe ₂ O ₃	1,98	2,5	1
FeO	• ZrO ₂	20,16	20	8

Auf diese Weise wurden die Ansätze folgender Kontakte umgerechnet: 997, 997 CuK, 1298, 1302 CuK, 1308 CuK, 1328, 1337, 1343, 1344, 1345, 1346. Durch Umstellung an Hand der Umrechnung, durch Vereinfachung in der Zusammensetzung und schließlich Ersatz von ZrO₂ durch ThO₂ in einzelnen Kontakten wurde eine Reihe von 24 neuen Kontakten gewonnen, die als "Korrigierte Kontakte" bezeichnet wurden:

997 <u>a</u>	1302 CuK <u>a</u>	1328 <u>a</u>	1344 <u>a</u>
997 <u>b</u>	1302 CuK <u>b</u>	1328 <u>b</u>	1344 <u>b</u>
997 <u>c</u>	1302 CuK <u>c</u>	1337 <u>a</u>	1345 <u>a</u>
997 CuK <u>a</u>	1302 CuK <u>d</u>	1337 <u>b</u>	1345 <u>b</u>
1298 <u>a</u>	1308 CuK <u>a</u>	1343 <u>a</u>	1346 <u>a</u>
	1308 CuK <u>b</u>	1343 <u>b</u>	1346 <u>b</u>
	1308 CuK <u>c</u>		

Diese wurden optisch im Anschliff untersucht und dann im 1 Ltr.-Ofen nach Reduktion bei 450° und 650° auf katalytische Wirkung untersucht. Im Anschliff ergaben diese Kontakte durchweg sehr einfache Bilder. Fast ausschließlich ist der Typ I vertreten, d.h. es fehlt das glasige Bindemittel. Die Grundkristalle sind einheitlich und einförmig, bei meist mittlerer bis mäßiger Anisotropie. Dies entsprach also den seitherigen Erfahrungen, sodaß gute katalytische Wirksamkeit zu erwarten war.

In der Tat erwiesen sich diese neuen Kontakte durchweg als recht brauchbare, als mittlere Kontakte, wobei auch einzelne Leistungen über der 100 g-Grenze liegen. Jedoch die Erwartung, daß mit Hilfe dieser Umrechnung neue, noch bessere Kontakte als die ursprünglichen geschaffen wurden, wurde durchgehend enttäuscht. Interessanter Weise fielen die ThO₂-haltigen Kontakte gegen die ZrO₂-haltigen entweder ab oder blieben auf den gleichen oder nahezu gleichen Werten stehen. Ein solcher Sprung, wie ihn der Übergang von TiO₂ zu ZrO₂ brachte, war in keinem Fall zu beobachten. U.U. sollen später noch einmal einzelne Versuchsschmelzen zur Nachprüfung der Wirksamkeit von ThO₂ gemacht werden.

Da diese korrigierten Kontakte, auf die so viel Hoffnung gesetzt worden war, doch immerhin recht enttäuscht hatten, wurde zur Untersuchung der Ursachen eine neuerliche Umrechnung durchgeführt und die Reihe beträchtlich erweitert. Es wurden sowohl die Ansätze als die Analysen der unreduzierten Kontakte auf Mol% umgerechnet und so miteinander verglichen. Das Ergebnis ist in nachstehender Aufstellung zusammengefaßt :

Tabelle 7.

Kontakt Nr.	Angenommene Verbindungen	Mol % aus		Aus Ansatz.		Aus Analyse	
		Ansatz	Analyse	Mol % aufgerundet	vereinfachte Verhältniszahlen	Mol % aufgerundet	vereinfachte Verhältniszahlen
997	FeO . Fe ₂ O ₃	75,22	78,65	75	30	78	(52)39
	MnO . Fe ₂ O ₃	5,02	4,36	5	2	4	(3) 2
	K ₂ O . Fe ₂ O ₃	2,56	1,42	2,5	1	2	1
	FeO . SiO ₂	12,72	10,36	12,5	5	10	(7) 5
	FeO . TiO ₂	4,48	5,22	5	2	6	3
997 CuK	FeO . Fe ₂ O ₃	70,56	74,08	70	28	(74)72	(2)36
	MnO . Fe ₂ O ₃	5,00	2,06	5	2	(2) 2	1
	K ₂ O . Fe ₂ O ₃	2,52	1,64	2,5	1	(1,5) 2	1
	CuO . Fe ₂ O ₃	5,06	2,98	5	2	(3) 4	2
	FeO . SiO ₂	12,30	11,60	12,5	5	(11,5)12	6
	FeO . TiO ₂	4,42	7,64	5	2	(7,5) 8	4
997 a	FeO . Fe ₂ O ₃	75,0	77,98	75	30	78	39
	MnO . Fe ₂ O ₃	2,5	2,06	2,5	1	2	1
	K ₂ O . Fe ₂ O ₃	2,5	1,82	2,5	1	2	1
	FeO . SiO ₂	12,5	10,32	12,5	5	10	5
	FeO . TiO ₂	7,5	7,52	7,5	3	8	4
997 b	FeO . Fe ₂ O ₃	75	78,34	75	30	78	39
	MnO . Fe ₂ O ₃	2,5	2,26	2,5	1	2	1
	K ₂ O . Fe ₂ O ₃	2,5	1,40	2,5	1	2	1
	FeO . ZrO ₂	20	18,00	20	8	18	9
1289	FeO . Fe ₂ O ₃	76,40	59,92	76	38	60	15
	CaO . Fe ₂ O ₃	2,22	3,38	2	11	4	9
	FeO . TiO ₂	21,38	36,70	22	1	36	1

Kontakt Nr.	Angenommene Verbindungen	Mol % aus		Aus Ansatz		Aus Analyse	
		Ansatz	Analyse	Mol % aufge- rundet	verein- fachte Verhältnis- zahlen	Mol % aufge- rundet	verein- fachte Verhältnis- zahlen
<u>1289 CuK</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . TiO ₂	75,48 1,74 2,46 1,04 19,28	74,30 1,78 2,02 1,96 19,94	74 2 2 2 20	37 1 1 1 10	74 2 2 2 20	37 1 1 1 10
<u>1298</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ MnO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	55 7,5 7,5 7,5 22,5	52,80 5,98 8,18 8,14 24,90	55 7,5 7,5 7,5 22,5	22 3 3 3 9	52 6 8 8 26	26 3 4 4 13
<u>1302</u>	FeO . FeO ₂ MnO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . SiO ₂ FeO . ZrO ₂	74,29 4,28 4,28 4,28 4,28 8,56	73,90 5,78 4,22 2,46 4,88 8,76	74 4,0 4,0 4,0 4,0 10	37 2 2 2 2 5	74 6 4 2 4 10	37 3 2 1 2 5
<u>1302 CuK</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ MnO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . SiO ₂ FeO . ZrO ₂	74,29 2,14 4,28 4,28 2,14 4,28 8,58	77,5 1,68 4,42 3,20 1,10 4,92 7,18	74 2 4 4 2 4 10	37 1 2 2 1 2 5	76 2 4 4 2 2 8	38 1 2 2 1 2 4
<u>1327</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	79,30 2,00 18,70	78,94 1,44 18,62	80 2 18	40 1 9	78 2 20	39 1 10
<u>1328</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	76,08 1,78 1,78 20,16	75,87 2,02 1,32 20,82	76 2 2 20	38 1 1 10	76 2 2 20	38 1 1 10
<u>1328 a</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	75 2,5 2,5 20	77,7 2,30 1,38 18,62	75 2,5 2,5 20	30 1 1 8	78 2 2 18	39 1 1 9
<u>1331</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	75,08 3,86 21,06	75,68 3,20 21,12	76 4 20	19 1 5	76 4 20	19 1 5
<u>1336</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ BeO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	75,10 1,88 1,94 21,08	74,38 3,72 1,34 20,56	76 2 2 20	38 1 1 10	74 4 2 20	37 2 1 10
<u>1337</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ MgO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	74,90 2,10 1,94 21,06	75,22 2,28 1,26 21,24	76 2 2 20	38 1 1 10	76 2 2 20	38 1 1 10

Kontakt Nr.	Angenommene Verbindungen	Mol % aus		Aus Ansatz		Aus Analyse	
		Ansatz	Analyse	Mol % aufgerundet	vereinfachte Verhältnisse	Mol % aufgerundet	vereinfachte Verhältnisse
<u>1337 a</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ MgO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	73,56 2,64 2,64 21,16	57,54 2,90 1,36 38,20	75 2,5 2,5 20	30 1 1 8	58 2 2 38	29 1 1 19
<u>1343</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ MgO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	71,66 2,08 3,80 1,92 20,16	73,22 2,12 3,02 1,22 20,42	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10
<u>1343 a</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ MgO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	70 2,5 2,5 2,5 20	73,86 2,46 2,12 1,74 19,82	70 2,5 2,5 2,5 20	36 1 2 1 8	74 2 2 2 20	37 1 1 1 10
<u>1344</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ ZnO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	71,5 3,0 3,80 1,92 20,78	73,00 1,14 3,96 1,04 20,88	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10
<u>1344 a</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ ZnO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	70 2,5 2,5 2,5 20	72,38 0,88 6,24 1,46 19,04	70 2,5 2,5 2,5 20	28 1 2 1 8	72 1 6 1 20	36 1 2 1 10
<u>1345</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ BaO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	71,74 1,78 3,80 1,92 20,76	73,74 1,90 3,04 1,32 20,00	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10	74 2 4 2 20	37 1 2 1 10
<u>1345 a</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ BaO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	70 2,5 5 2,5 20	71,72 2,42 4,18 1,80 19,88	70 2,5 5 2,5 20	28 1 2 1 8	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10
<u>1346</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	72,10 1,80 3,90 1,98 20,22	74,07 2,14 3,44 1,20 19,20	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10	72 2 4 2 20	36 1 2 1 10
<u>1346 a</u>	FeO . Fe ₂ O ₃ CaO . Fe ₂ O ₃ CuO . Fe ₂ O ₃ K ₂ O . Fe ₂ O ₃ FeO . ZrO ₂	70 2,5 5 2,5 20	71,74 2,48 5,24 1,72 18,82	70 2,5 5 2,5 20	28 1 2 1 8	72 2,5 5 2,5 18	29 1 2 1 7

Diese Tabelle zeigt, daß gerade bei der Umrechnung der Analysen, aber auch bei sehr vielen Ansätzen überwiegend eine Teilung durch 2 notwendig ist, um zu den "vereinfachten Verhältniszahlen" zu kommen, und nicht wie ursprünglich angenommen, 2,5. Dies ist insofern wichtig, als dann in den meisten Fällen doch recht beträchtliche Verschiebungen zu Gunsten des Anteils $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, vielfach auch des $\text{FeO} \cdot \text{ZrO}_2$ entstehen. Dies könnte auch erklären, warum die bereits durchgeprüfte Reihe von korrigierten Kontakten so enttäuschte. Dort waren Umrechnungen durch Teilung mit 2,5 erfolgt und die Ansätze der Schmelzen nach den so erhaltenen Verhältniszahlen errechnet worden. Der Umstand, daß die Kontakte, die nach dieser nicht zutreffenden Berechnung erschmolzen waren, in ihrer Wirksamkeit gegen die ursprünglichen soweit abfielen, würde die Annahme nahelegen, daß die Kontakte ziemlich stark von dem Verhältnis ihrer Bestandteile abhängen und recht empfindlich auf Veränderungen reagierten.

Aus den "vereinfachten Verhältniszahlen" bzw. den Mol % ergeben sich für die wichtigsten Kontaktbestandteile folgende Mittelwerte:

Magnetitanteil	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:	36-38	od. in Mol %	72-76
Erddalkalianteil z.B. CaO	$\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:	1		2
Kalianteil	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:	1		2
Schwermetallferrite z.B. $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:	2		4
"Saure"Anteile z.B. $\text{FeO} \cdot \text{ZrO}_2$:	10		20

Am brauchbarsten waren seither die 4-Stoff-Kontakte, aber auch einzelne 3-Stoff- bzw. 5-Stoff-Kontakte lagen innerhalb der gleichen Grenzen.

Es besteht daraus der Eindruck, daß also für die Bestleistung der Kontakte ein ganz bestimmtes, in ganzen Zahlen festlegbares Verhältnis notwendig ist, wie es sich aus obigen Zahlen ableiten und zu einem optimalen Ansatz umrechnen läßt. Hierbei ist der Schwermetallanteil ($\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ usw.) zum Magnetitanteil zu rechnen, d.h. daß dieser entsprechend niedriger in Rechnung zu setzen ist. Wie schon früher gesagt, scheint die Variation des Erddalkalis weniger starken Einfluß zu haben, dagegen aber aus schlaggebend die Variation des "sauren" Anteils. Wie schon vorher gezeigt, ist die qualitative Veränderung entsprechend dem Molekulargewicht von weitgehendem Einfluß auf die Güte des Kontaktes, d.h. Verkleinerung des sauren Anteils scheint die Verschiebung in Richtung KW-Bildung zu verschieben, Erhöhung eine Steigerung der Alkoholbildung allerdings neben verstärkter Gasbildung (vor allem Methan). Diese Variationen scheinen sich desgleichen schon in relativ engen Grenzen abzuspielen. Dazu kommt noch die Einwirkung des Kaliumanteils. Denn ohne Kali ist selbst bei Cu-haltigen Kontakten die Wirksamkeit gering. Allerdings scheint Kali gewisse Neigung zur KW-Bildung zu begünstigen. Vor allem mit Cu kombiniert entsteht mit Kali eine Wirkung, die keine der Anteile für sich hat.

Die genaue experimentelle Nachprüfung dieser Schlüsse steht leider noch aus und ist z.Zt. durch die Zeitumstände dem Verfasser auch nicht möglich, zumal die Versuchsanlage z.Zt. durch Feindeinwirkung beschädigt ist.

IV. Maßnahmen über den Bau der Kontakte.

Wie schon am Ende von Abschnitt I ausgesagt, hatte sich entgegen der ursprünglichen Voraussetzung herausgestellt, daß die Kontakte mit bester Wirksamkeit optisch das einfachste Bild in Anschliff zeigten. Das bedeutet, daß neben der Masse der magnetitischen Grundkristalle keine anderen oder fast keine anderen Kristalle oder sonstigen Körper, wie Glas, sich gebildet haben. Diese kristalline Grundmasse ist optisch mäßig bis schwach anisotrop, Irgendwelche Besonderheiten sind bei den meisten dieser Kontakte nicht vorhanden. Bei einzelnen Schliffen sind im Innern der Kristalle Ausscheidungen unbekannter Natur erkennbar. Bei anderen treten einzelne oder in kleinen Gruppen eindeutige Neubildung auf mit ganz anderen optischen Eigenschaften. Im wesentlichen aber ist das optische Verhalten der überwiegenden Grundmasse verwaltend sehr einfach.

Die röntgenografische Strukturuntersuchung einer Anzahl typischer Vertreter verschiedener Gruppen ergab praktisch nur die Interferenzen von Magnetit, Fe_3O_4 , mit der normalen Gitterkonstante $d = 8,04 \text{ \AA}$. Nur in einzelnen, besonders stark abweichenden Kontakten konnten schwache Interferenzen abweichender Natur festgestellt werden, die aber keine eindeutige Bestimmung zuließen.

Es besteht der Eindruck, daß durch röntgenografische Methoden hier keine nennenswerten Einblicke möglich sind. Die optischen Methoden scheinen ungleich schärfer und zuverlässiger auf Unterschiede in der Zusammensetzung anzusprechen.

Nach den vorliegenden Erfahrungen und dem Ergebnis der Umrechnungen lassen sich für die Zusammensetzung bestimmte Forderungen etwa in folgender Gestalt formulieren.

Der Magnetit-Anteil, Fe_3O_4 , soll in unproduzierten Kontakt 38 Teile oder, bei Gehalt von Cu, 36 Teile betragen. Dazu gehören 10 Teile "saure" Anteile, am besten als $FeO \cdot ZrO_2$ zu berechnen. Erdalkali-Anteil und Kali-Anteil sind zu je 1 als Ferrite zu berechnen, demgegenüber beim Einsatz von Cu je 2 Teile als Kupriferrit.

Hieraus ergibt sich das Bild, daß ein in bestimmter Weise verunreinigter Magnetit vorliegt. Dieser besteht zu 72-76 Teilen aus reinem Fe_3O_4 . Hier hinein ist Ferrozirkonat (20 Teile) in der Art eingebaut, wie der Ilmenit in Titanomagnetit. Die anderen an sich sehr geringen Anteile erscheinen in diesem Gitter gleichmäßig verteilt, ja bewirken ihrerseits eine Homogenisierung.

Der Vergleich der "vereinfachten" Verhältniszahlen bzw. der Mol % der Tabelle, besonders der daraus gezogenen Mittelwerte ergibt, daß die Summe der als Ferrit angenommenen Verbindungen sich zu den "sauren Anteilen", besonders dem Zirkonat in dem einfachen, ganzzahligen Verhältnis 4:1 steht. Legt man der Betrachtung die am Anfang des vorherigen Abschnitts erwähnte Formel für Titanomagnetit $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot \frac{1}{2} FeO \cdot TiO_2$ zu Grunde, so läßt sich daraus als gesuchte Idealformel für diese Art von Eisenkontakten folgende Formel konstruieren: $4 MeO \cdot Fe_2O_3 + 1 FeO \cdot ZrO_2$. Für MeO wären FeO mit 36-38 Mol%, Erdalkali (CaO) mit 1, K_2O mit 1 + CuO mit 2 Mol% einzusetzen. Es wird dabei angenommen, daß innerhalb gewisser Grenzen demnach Fe durch CaO , CuO + K_2O vertreten werden können.

Dazwischen ist noch symmetrisch nach dem Vorbild des Titanomagnetits der "saure Anteil", hier meistens das $\text{FeO} \cdot \text{ZrO}_2$ eingebaut. Diese allerdings etwas kühne Hypothese wird aus eben der Tatsache hergeleitet, daß gerade die katalytisch guten Kontakten, sowohl dem Ansatz als auch der Analyse nach dieser Formel entsprechen und dabei nur geringe optische Anomalie aufweisen, ein Zeichen für geringe Störung des normalen Gitters. Es liegt hier zweifellos eine ganz gleichmäßige, einheitliche und vor allem gesetzmäßige Verteilung vor. Diese Verteilung in gesetzmäßiger Form ergibt gleichmäßige Störungsstellen, die sich zweifellos dann als die "aktiven Stellen" der Kontakte auswirken. Vermutlich dürfte die Steigerung der Kontaktwirkung mit dem steigenden Atom- bzw. Molekulargewicht der sauren Anteile mit der Abnahme des Atomvolumens und damit der besseren Anpassung an das an sich fremde Gitter zusammenhängen und damit ein vollständigeren und gleichmäßigeren Einbau bewirken. Und hierdurch die Entstehung zahlreicherer und gesetzmäßig verteilter aktiver Stellen.

Die Kontakte werden nun aber nicht in ihrer Oxydform eingesetzt, sondern nach vorheriger Reduktion mit Hilfe von Wasserstoff. Wie weit hier die Reduktion im Einzelnen geht, konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Auf optischem Wege im Anschliff war hier nichts zu sehen, lediglich metallisch blanke Flächen ohne irgendwelche charakteristische Einzelheiten. Vergleichsversuche mit kongruenten Oxydgemischen, die also die gleiche Bruttozusammensetzung wie der Schmelzkontakt hatten, lieferten zwar ähnliche Produkte, aber bestensfalls nur etwa $1/5$ der Menge, die mit Hilfe von Schmelzkontakten erhalten wurden. Das dürfte wohl bedeuten, daß zwar durch Mischen ähnliche Wirkungen erzeugt werden können, daß dabei aber die völlige homogene und vor allem auch gesetzmäßige Verteilung weit überlegene Wirkung hat. Bei glashaltigen Kontakten, d.h. solchen mit "Bindemittel", konnte im Anschliff des reduzierten Kontaktes in keinem Fall auch nur Reste des Bindemittels nachgewiesen werden. Es scheint bei der langen, thermischen Behandlung des Kontaktes beim Reduzieren entweder Aufsaugung in dem Metallschwamm oder vielleicht auch Diffusion einzutreten. Es könnte das dann ähnliche Wirkungen ergeben wie bei den alkalisierten Eisenoxydkontakten, wie sie Dr. Michael vorgeschlagen hat. Günstiger erscheint mir jedoch, wenn schon durch das Schmelzen ein völlig einheitliches Gefüge erzielt wird, in dem dann, wie geschildert, auch im reduzierten Kontakt eine ganz gleichmäßige Verteilung durch die gesamte Masse des Kontaktes besteht. Mindestens erscheinen solche Kontakte "handhabungssicherer".

V. Kontakte aus Oxyden.

Zur Vermeidung der Unsicherheiten, wie sie beim Schmelzen der Ansätze im Sauerstoffstrom, doch immer durch Verluste, verschieden weit gehende Oxydation & a.m. auftreten, wurden Versuche unternommen, die Kontakte in fester Reaktion unmittelbar aus den Oxyden herzustellen.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt :

Reines feinpulveriges Eisenoxyd wurde mit den Oxyden bzw. Karbonaten, wie sie dem Ansatz des gesuchten Kontaktes entsprechen, möglichst innig vermischt. Am Besten wurde das Mischen durch Naßmahlen in der Kugelmühle erreicht. Der dünnflüssige Brei, der aus der Mühle entnommen wurde, wurde dann noch mit der entsprechenden Menge KOH sorgfältig gemischt und das Ganze getrocknet. Entweder wurde nun dieses Produkt zu Pastillen von 15×15 mm gepreßt, oder der Kuchen, der

vorher durch Zusatz von etwas Dextrin (etwa 1-2 %), etwas besseren Zusammenhalt bekommen hatte, in Stückchen von etwa 10 mm Kantenlänge zerbrochen. Es wurde auch, mit weniger gutem Erfolg, versucht, durch Formen in der Kompressse eine geeignete Körnung der Masse zu erzielen.

Anfange wurde versucht, durch Glühen die Reaktion der Oxyde zu erzwingen aber ohne Erfolg. Da aber in Gegenwart von Wasser- oder Wasserdampf bei hohen Temperaturen solche Reaktionen in festem Zustand erheblich besser verlaufen, wurden die Versuche in Wasserdampf-atmosphäre fortgesetzt. Preßlinge aus einem geeigneten Oxydgemisch wurden in einem Eisenrohr bei 800-850°C geblüht und überhitzter Wasserdampf durch das Rohr geleitet. Nach 2 Stunden wurden die Preßlinge herausgenommen. Schon rein äußerlich zeigten sie starke Veränderungen. Die Körper waren stark geschwunden und hatten schwarzgraue Farbe angenommen. Im Bruch zeigten sie den gleichen Metallglanz und dunkelgraue Farbe mit rötlichem Stich wie die Schmelzkontakte gleicher Zusammensetzung. Also war die gesuchte Umsetzung zweifellos gelungen. Das verwendete Eisenrohr wurde naturgemäß bei den hohen Temperaturen durch den Wasserdampf stark angegriffen und in Eisenoxyd übergeführt. Es wurde deshalb bei den weiteren Versuchen ein Porzellanrohr benutzt, mit dem Erfolg, daß die Umsetzung in Wasserdampf-atmosphäre ausblieb. Offensichtlich war also nicht nur die Anwesenheit von Wasserdampf, sondern auch von Wasserstoff notwendig. Es wurde deshalb der Wasserdampf in einem Vorofen über glühendem Eisen erhitzt und dann erst über die gepreßten Kontaktkörper geleitet. Auf diese Weise wurde die gesuchte Umsetzung sofort erzielt.

Es kann demnach die Herstellung der gesuchten Kontakte weder durch Glühen allein, noch in reinem Wasserdampf, noch in Wasserstoff erreicht werden, sondern durch Erhitzen der Oxydkörper in einer Atmosphäre von Wasserdampf mit Wasserstoff (OZ 11123). Weitere Versuche zeigten, daß auch Preßlinge aus Eisenpulver mit geeigneten Zuschlägen, also praktisch der Ansatz, wie er seither für die Schmelzkontakte verwendet wurde, bei dieser Behandlung die gesuchten Kontakte sich umwandeln lassen. (OZ. 11964).

Die mikroskopische Untersuchung im Anschliff zeigt, daß der gewünschte Effekt erreicht worden war. Die Proben zeigten praktisch die gleiche Struktur, das gleiche optische Verhalten, wie die entsprechenden Schmelzkontakte, d.h. durch Umsetzung der Oxyde im wasserstoffhaltigen Wasserdampf erhält man die gleichen Kontakte wie durch Niederschmelzen der metallischen Massen im Sauerstoffstrom. Die Struktur ist nur sehr viel feinkörniger bei großer Porosität. Hierdurch erhalten die so hergestellten Kontakte eine große innere Oberfläche, die eine Erhöhung der Aktivität bedingt. Im allgemeinen springen diese Kontakte schon bei tieferen Temperaturen an als die Schmelzkontakte; auch sind, soweit die seitherigen Versuche erkennen ließen, die Ausbeuten merklich besser. Allerdings geht damit eine größere Empfindlichkeit gegen alle Schwankungen von Druck, Temperatur oder Gaszusammensetzung. Außerdem neigen sie auch zum "Verschmieren", d.h. es bilden sich innerhalb der Kontakte hochmolekulare Verbindungen, meist Kohlenwasserstoffe, die dann von innen heraus die Kontaktkörper ausfüllen und so die aktive Oberfläche ausschalten. Dies ist besonders bei den sogenannten "gemagerten" Kontakten der Fall. Es wurde hier dem Oxydgemisch ein grobes Mehl (bis 1 mm Korngröße) aus Abfällen des betreffenden Schmelzkontaktes in Mengen von 50 bis 75 % des Ansatzes zugemischt und nach dem Verfahren der oben beschriebenen Be-

handlung unterworfen. Hierbei wurden Kontaktmassen von der Porosität von Bimsstein erhalten. Die anfängliche Aktivität dieser Kontakte ist sehr gut, läßt aber sehr rasch infolge dieser "Verachmierung" nach. Bis jetzt liegen nur orientierende und vergleichende Laborversuche mit diesen Kontakten vor, sodaß an sich nur Qualitatives über sie auszusagen ist. Für manche Zwecke erscheinen diese Massen sehr geeignet, besonders wenn die Herstellung technisch einwandfrei gelöst ist.

Sonst aber gilt für diese Kontakte hinsichtlich Struktur und Abhängigkeiten davon bezw. an der chemischen Zusammensetzung das Gleiche wie für die entsprechenden schon vorher beschriebenen Schmelzkontakte.

VI. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit sind die Beobachtungen und Erfahrungen zusammengefaßt, die aus den Versuchen mit Eisenschmelzkatalysatoren seit 1936 gemacht wurden. Der Zweck der Versuche war die Katalysatoren weiter zu züchten, besonders in Richtung auf erhöhte Alkohol- besonders Athylalkohol- Ausbeute. Es ergab sich, daß die Lenkung des Kontakts von seiner Zusammensetzung abhängt in der Weise :

- 1) Je "basischer" der Kontakt, d.h. je mehr bei den aktivierenden Zuschlägen die basischen, besonders das Kali überwiegt, desto mehr neigt der Kontakt zur Bildung von Kohlenwasserstoffen.
- 2) Je "saurer" der Kontakt, d.h. je mehr bei den Zuschlägen die "saurer" Anteile (z.B. TiO_2) überwiegen, desto mehr neigt der Kontakt zur Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen, besonders Alkohole. Mit steigendem Molekulargewicht dieser Zuschläge ergab sich Verbesserung der Ausbeuten, besonders bei ZrO_2 .
- 3) Es scheint hierbei eine bestimmte Gesetzmäßigkeit im Verhältnis Eisenoxyduloxyd (Magnetit) zu den einzelnen Zuschlägen zu bestehen. Aus dem Vergleich der Ansätze, der Analysen der Kontakte und ihrer Ausbeute wurde versucht, bei den besten Kontakten eine entsprechende Gesetzmäßigkeit zu errechnen und zu einer Idealformel auszuwerten.
- 4) Es wurde gefunden, daß im Gegensatz zu der ursprünglichen Annahme nicht die Kontakte mit den optisch festzustellenden stärksten Gitteranomalien am besten sind, sondern daß die besten Kontakte die geringsten Störungen aufweisen und entsprechend alle Zuschläge gesetzmäßig in ihr Gitter aufgenommen haben. Diese Feststellungen beim unreduzierten Kontakt bestimmen auch die Wirksamkeit des zu Metall reduzierten Kontaktes.
- 5) Die gesetzmäßig in Gitter eingebauten Zuschlagsstoffe sind hierdurch im gesamten Kontakt gleichmäßig und gesetzmäßig verteilt und ergeben im arbeitsfertigen, reduzierten Kontakt die wirksamen aktiven Stellen. Maßgeblich erscheint hierbei nicht nur die Art dieser eingebauten Stellen, sondern die Wechselwirkung, d.h. das Gleichgewicht, in dem sich diese einzelnen Punkte innerhalb des Grundgitters und zu diesem sich befinden.

Solange die Röntgenuntersuchung hier noch keine festen Anhaltspunkte für die Art der Verteilung gibt, lassen sich hier nur Vermutungen anstellen und keine Gesetzmäßigkeiten endgültig behaupten.

Da die ursprüngliche Problemstellung bis zu gewissem Grade ausgeschöpft erscheint, sollte hier die Zusammenfassung eines vorläufigen Standes der Kenntnisse den Ausgangspunkt für eine weitere Bearbeitung dieses Kontaktgebietes schaffen.

Dr. R. ...