

Über die Aktivstellen an Metallen

Von Prof. Dr. Otto ERBACHER, z. Zt. Schwäbisch-Gmünd*)

Die sog. „Aktivstellen“ geben sich gegenüber den anderen Stellen der Metalloberfläche dadurch zu erkennen, daß ihnen eine viel stärkere Adsorptionskraft innewohnt. Nur an ihnen werden Wasserstoff- und andere Molekeln so stark adsorbiert, daß die dadurch bewirkte Deformierung die Zersetzung (Katalyse) zur Folge hat.

Solche Reaktionen hat man seit langem dazu benützt, um durch Vergleiche die relative Aktivflächengröße zu bestimmen. Im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie erfolgte dann eine Absolutbestimmung der aktiven Fläche von Platin durch Austausch der daran adsorbierten Wasserstoffatome mit edleren Ionen entsprechend einer einatomaren Belegung. Walzpoliertes Platin war nach kurzem Erhitzen auf 1230° abs. zu 42% und nach Schmirgeln zu 87% aktiv.

Neuerdings¹⁾ konnten wir aus den Ergebnissen einer Reihe von Arbeiten auch Schlüsse über die Natur dieser Metallaktivstellen ziehen. Darnach ist jede mechanisch bearbeitete Metalloberfläche mit Störstellen von atomarer Größe übersät (Bild 1).

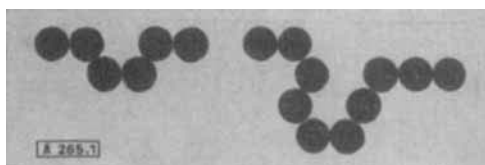


Bild 1

Den einfachsten Fall einer Störstelle betrachten wir als gegeben, wenn bei den in einer Ebene liegenden Metallatomen ein Atom fehlt. Das Ineinandergreifen der den einzelnen Metallatomen zukommenden typischen Wirkungssphären wird dabei nur mäßig erhöht. Nun können sich aber auch benachbarte Störstellen auf Grund ihrer geometrischen Lage zueinander noch gegenseitig beeinflussen, die Wirkungssphären der Störstellen also ineinandergreifen. Wir nennen diese Atomgebilde von immer noch atomarer Dimension „Störflecken“. Ihre Oberflächenkraft wird neben anderem bedingt sein durch den Grad der Überlagerung dieser Störstellenwirkungssphären, also von ihrer gegenseitigen Geometrie. Aus solchen „Störflecken“ sollen nun die „Aktivstellen“ bestehen. Nun sind bisher in der Literatur meines Wissens als mit aktiven Stellen ausgezeichnet beschrieben

Bi 544° abs.	Au 1336° abs.	Pt 2046,5° abs.
Pb 600°	Cu 1357°	Ru 2223°
Zn 692°	Ni 1726°	Rh 2239°
Mg 930°	Co 1765°	Ir 2727°
Al 931°	Fe 1808°	Os 2773°
Ag 1233,5°	Pd 1828°	Ta 3303°

Tabelle 1
Schmelzpunkte von Metallen

worden die Metalle Pd, Pt, Ir, Fe, Ni, Co, Tantal, Cu und Au. Dabei ist nun bemerkenswert, daß alle diese Metalle einen Fp über 1300° abs. besitzen. Auf der Suche nach einem Zusammenhang wurde an die Möglichkeit einer Ausheilung der die „Störflecken“ darstellenden komplizierteren Oberflächengebilde gedacht, die dann bei um so höherer Temperatur stattfinden sollte, je höher der Fp des betreffenden Metalls liegt. Die Ausheilung der „Störflecken“ soll demnach bei einer Temperatur eintreten, bei der die mehr oder minder exponierten Oberflächenatome der „Störflecken“ beweglich werden. Wir hätten hier dann eine Art Analogon zu dem *Tammannschen* Erweichungspunkt vor uns. Es müßte sonach immer die bei und nach der Entstehung der äußersten Oberflächenschicht auftretende Höchsttemperatur bekannt sein, um eine Aussage bezüglich unserer Arbeitshypothese machen zu können. Wir wollen uns vorerst der Tatsache zuwenden, daß nach Tabelle 1 alle Metalle bis zu einem Fp von rund

1200° abs. keine Aktivstellen zeigen. Nach unserer Arbeitshypothese müßte also bei diesen Metallen bei oder nach der Entstehung der äußersten Oberflächenschicht eine Temperatur bestanden haben, die zur Ausheilung der „Störflecken“ ausgereicht hat. Nehmen wir nun als diese Temperatur $\frac{2}{3}$ des Fp an, so ergäbe das für den Fp = 1200° abs. eine Temperatur von 800° abs. = rund 500° C. Wenn also bei allen diesen Metallen mit einem Fp bis zu 1200° abs. bei der Herstellung der Oberfläche (oder nachher) durch Walzpolieren (evtl. bei erhöhter Temp.), Abschaben, Schmirgeln oder Polieren (mit Wiener Kalk) auch nur an der äußersten Atomschicht eine Temperatur von etwa 500° C auftritt, dann wäre nach unserer Arbeitshypothese schon erklärt, warum alle Metalle bis zum Fp von 1200° abs., also bis zum Silber, keine Aktivstellen besitzen. Sollte die Beweglichkeit der besonders exponierten Oberflächenatome der „Störflecken“ bei noch niedrigerer Temperatur als $\frac{2}{3}$ des Fp einsetzen, was man aus der leichten Verdampfung gewichtsloser radioaktiver Metalle zu schließen versucht ist, dann würde das Auftreten einer entsprechend geringeren Temperatur als 500° C bei der mechanischen Herstellung der Metalloberfläche schon genügen, um bei allen Metallen bis zum Fp von 1200° abs. die Existenz von „Aktivstellen“, nämlich unsere „Störflecken“, unmöglich zu machen. Das Auftreten derartiger Reibungstemperaturen an der äußersten Atomschicht dürfte nicht unwahrscheinlich sein, wenn man an die beim Reiben eines Drahtes im Gesamtdraht auftretende Temperaturerhöhung denkt.

Nach diesen mehr spekulativen Ausführungen über die nicht durch Aktivstellen ausgezeichneten Metalle wollen wir uns den Metallen mit einem höheren Fp als 1300° abs., also von Gold ab, zuwenden. Vorausgeschickt sei, daß der Beweglichkeit der exponierten Oberflächenatome dieselbe Wahrscheinlichkeit zukommen wird auch bei noch niedrigerer Temperatur und dafür längerer Zeitdauer derselben, wie ja auch der Effekt des Temperns zeigen dürfte. Andererseits ist zu erwarten, daß bei praktisch gleicher Zeitdauer und gleicher Temperatur, wie sie bei der mechanischen Vorbehandlung der Metalloberflächen gegeben sind, die Wahrscheinlichkeit in der Beweglichkeit der Oberflächenatome mit steigendem Fp abnimmt. Es müßte demnach mit steigendem Fp eine Zunahme der Aktivflächengröße auftreten. In den wenigen Fällen, in denen eine dahingehende Prüfung unserer Arbeitshypothese an Hand von Experimenten vorgenommen wurde, liegen die Ergebnisse durchaus in dieser Richtung. So ergab eine Untersuchung²⁾ über die Wasserstoffpotentialeinstellung an Gold, Fp = 1336° abs., daß dieses Metall nach dem Abätzen mit Königswasser eine Oberflächenaktivität zeigt, die nicht ganz zur Einstellung des vollen Wasserstoffpotentials ausreicht, bei gewalzter Oberfläche kleiner und bei geschmirgelter Oberfläche noch kleiner ist und die durch Glühen praktisch ganz verschwindet. Beim Kupfer mit dem Fp von 1357° abs. wurde von *Rienäcker*²⁾ nach 3-stündigem Erhitzen auf etwa 1070° abs., also 170° höher als $\frac{2}{3}$ des Fp, entsprechend unserer Arbeitshypothese, nur mehr eine um 4 Zehnerpotenzen kleinere Aktivität gegenüber Platin gefunden. Bei Gold-Platin-Legierungen³⁾, deren Fp höher als der von Gold allein liegt, hat schon bei 10% Platin nicht nur das Ätzen, sondern auch das Schmirgeln eine richtige Einstellung des Wasserstoffpotentials zur Folge, während die durch Walzen erzielte aktive Fläche hierzu nicht mehr ausreicht. Durch Glühen verschwindet dann die aktive Fläche. Dies alles steht in Einklang mit unserer Arbeitshypothese.

Ich komme zu geätzten Kupfer-Platin-Legierungen, die zuletzt von *Rienäcker*²⁾ 1948 mittels Parawasserstoff-Umwandlung untersucht wurden. *Rienäcker* findet, wie Bild 2 (S. 404) zeigt, nach 3 h langem Glühen bei etwa 1070° abs. in einer Wasserstoff-Atmosphäre, bei reinem Kupfer, wie schon erwähnt, eine um 4 Zehnerpotenzen kleinere Aktivität als bei reinem Platin und bei den Legierungen keine Additivität der Wirksamkeit entsprechend dem Metallmischungs-Verhältnis.

*) Vorgetr. auf d. Hauptvers. d. GDCh München 1949; vgl diese Ztschr. 61, 445 [1949].

1) O. Erbacher, Z. Elektrochem. 53, 67 [1949].

2) G. Rienäcker u. B. Saray, Z. anorg. Chem. 257, 41 [1948].

Die Wirksamkeit der einzelnen Legierungen liegt weit darüber. Man sah diese Erscheinung als eine „Verstärkung“ an, indem das katalytisch hochwertige Platin als dominierende Komponente seine hohe Aktivität den Legierungen trotz Zumischung des

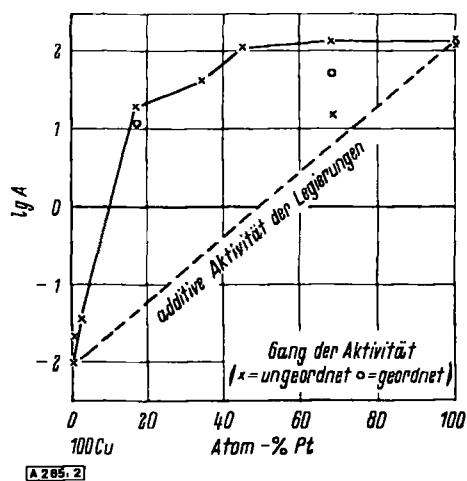


Bild 2

Ich habe als Abszisse wieder die Atom-% Platin, als Ordinate nun aber nicht den Logarithmus, sondern den Numerus der teilweise stark streuenden Aktivitäten *Rienäckers*, unter Gleichsetzung der Platin-Aktivität mit 100%, eingetragen und die Fp der Legierungen, soweit bekannt, zugefügt. Man sieht jetzt, daß bis zu etwa 16 Atom-% Platin eine prozentual gleiche Abnahme von Platin-Gehalt und Aktivität erfolgt. Dies würde nun voraussetzen, daß in diesen kubisch-flächenzentriert mit statistisch ungeordneter Atomverteilung kristallisierenden Legierungen des

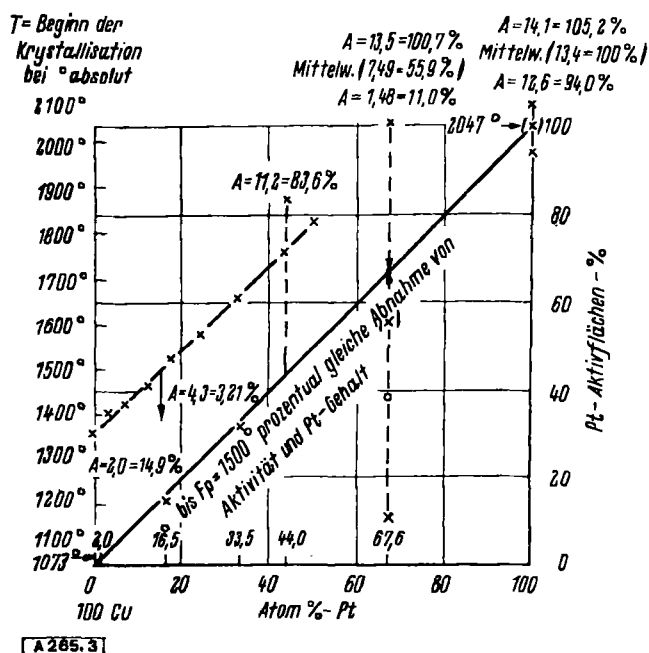


Bild 3

Platins immer Nester von Platin-Atomen auskristallisiert sind, welche die Bildung von Platin-„Störflecken“ ermöglicht haben. Ein weiterer Befund *Rienäckers* steht in Übereinstimmung mit unserem Gedankengang: eine durch längeres Tempern erzielte Ordnung der Atome im Gitterverband führt zu entsprechenden Aktivitätsverlusten (Punkt im Kreis in Bild 3), nämlich durch Ausheilen der „Störflecken“. Und nun zum Abbruch der prozentual gleichen Abnahme von Aktivität und Platin-Gehalt. Leider ist zwischen 16 und 2 Atom-% Platin keine Aktivitätsbestimmung gemacht worden. Man könnte aber trotzdem mit *Rienäcker* der Meinung sein, daß dieser Abbruch bei nicht viel weniger als 16 Atom-% Platin erfolgt, da alle Legierungen mit noch geringerem Platin-Gehalt einen Fp unter 1500° abs. be-

sitzen, also durch das vorausgehende Erhitzen auf etwa 1070° abs. $\frac{2}{3}$ dieses Fp überschritten würden, wodurch nach unserer Arbeitshypothese die „Störflecken“ ausheilen. In einer früheren Arbeit von *Rienäcker*³⁾ wurde bei Bestimmung der Hydrierungsaktivität durch Kupfer-Platin- und Kupfer-Palladium-Legierungen gefunden, daß der große Aktivitätsabfall bei merklich höherem Palladium- als Platin-Gehalt eintritt. Gleiche Vorbehandlungstemperatur vorausgesetzt, wäre auch dies nach unserer Arbeitshypothese verständlich. Denn da der Fp der Kupfer-Palladium-Legierungen niedriger als der der Kupfer-Platin-Legierungen ist – Fp von Palladium 219° niedriger als Fp von Platin –, würde schon bei höherem Palladium-Gehalt obiger Fp von 1500° abs. erreicht werden, die „Störflecken“ könnten ausheilen. Diese Temperatur, bei der die ursprünglich sehr unregelmäßig gelagerten Atome der „Störflecken“ ihren Platz verlassen können, braucht natürlich nicht gerade $\frac{2}{3}$ des Fp zu betragen. Man kann sich vorstellen, daß sie unter besonderen Umständen davon stark abweichen kann. Ich möchte hier auf den Befund *Rienäckers*³⁾ hinweisen, wonach durch 3-stündiges Erhitzen von Kupfer und Platin und deren Legierungen auf 1070° abs. ein ziemlich starker Verlust der Aktivität eintrat, wenn das Erhitzen nicht in einer Wasserstoff-Atmosphäre, sondern im Vakuum erfolgte. Durch das Wegfallen des äußeren Gasdrucks besteht die Möglichkeit, daß die an der Oberfläche exponiert gelagerten und dadurch lockerer gebundenen Atome bei viel niedrigerer Temperatur beweglich werden, während demgegenüber der Fp für das kompakte Metall nur um ein paar Grad erniedrigt wird. Daß die an einer Metalloberfläche nur locker gebundenen Metallatome gegenüber dem kompakten Metall viel leichter beweglich werden, geht schon daraus hervor, daß auf einem Edelmetall in unwägbarer Menge als Metall niedergeschlagene radioaktive Isotope des Bleis und Wismuts bei 650 bzw. 360° C völlig verdampfen, während die Siedepunkte für die kompakten Metalle 1750 bzw. 1560° C bei Atmosphärendruck betragen.

Um eine Prüfung unserer Arbeitshypothese vornehmen zu können, muß man also zunächst die Höchsttemperatur wissen, der die vorliegende Oberfläche vorher oder während der Aktivitätsuntersuchung ausgesetzt war.

Liegt ein mit dem Metall reagierendes Lösungsmittel vor, dann kommt noch ein anderer Punkt hinzu. Wir haben z. B. die Adsorption von Metallionen an vorher geschmirgelten Nickel-Bleichen untersucht und dabei keinerlei Andeutung von irgendwie bevorzugt adsorbierenden Aktivstellen erhalten, obwohl doch die Schmirgeltemperatur sicher unter $\frac{2}{3}$ des Fp von 1726° abs. lag und Nickel (in Form von Pulver oder Schwamm) vielfach als Katalysator verwendet wird. Bei unseren Adsorptionsversuchen, die in 0,1 n HCl bei 79° C, in 12proz. HCl und in 0,1 n HNO₃ bei gewöhnlicher Temperatur mit stets 90 min. Dauer ausgeführt worden waren, kann nur die langdauernde Behandlung mit den langsam einwirkenden Lösungsmitteln die allmähliche Ablösung der „Störflecken“ bewirkt haben. Wir müssen also unter Umständen auch den Einfluß eines Lösungsmittels berücksichtigen. Andererseits kann die kurze Einwirkung eines starken Ätzmittels quasi das Metallgitter aufreißen und so „Störflecken“ schaffend wirken, wie wir beim Gold, beim Platin und dessen Legierungen mit Gold und mit Kupfer gesehen haben. Eine eigene Untersuchung der Aktivflächengröße von Platin und von Palladium hatte das, gegenüber der allgemeinen Erfahrung mit den Mooren dieser Metalle, überraschende Ergebnis, daß nach dem Schmirgeln das Palladium pro Flächeneinheit eine etwas kleinere Aktivflächengröße zeigt als das Platin mit seinem um 219° höheren Fp, ganz im Sinne unserer Deutung. (Die Aufnahme von Wasserstoff in das Gitter, die beim Palladium viel stärker erfolgt, ist ein anderer sekundärer Vorgang). Ich betonte stets das Wort „Arbeitshypothese“, weil ich die für ihre Bestätigung angeführten experimentellen Beispiele für noch völlig ungenügend erachten muß als sichere Beweisführung für die Richtigkeit der vorgetragenen Gedankengänge. Immerhin aber scheinen mir die vorgetragenen Ergebnisse zu ihrer weiteren Prüfung zu ermutigen.

Eingeg. am 1. September 1949. [A 265]

³⁾ G. Rienäcker, diese Ztschr. 37, 86 [1944].