

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 17/18 · Seite 433–540 · 7. September 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Neuere Gedanken zur Natur der heterogenen Katalyse

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB¹⁾

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

In letzter Zeit sind nähere Aufschlüsse über die Natur der Grenzflächenkatalyse durch die Anwendung der Festkörperphysik erreicht worden. Versuche an Legierungen haben gezeigt, daß die Aktivierung in einem Übergang von Elektronen entweder zum oder vom Katalysator besteht. Inzwischen haben diese Gesichtspunkte sich auch auf halbleitende Oxydkatalysatoren übertragen lassen. Die Chemisorption ist somit als Elektronenübergang deutbar. Verschiedene neuere Einzelfälle werden beschrieben.

Als die Chemie im vorigen Jahrhundert vor der Aufgabe stand, für die Fülle der beobachteten chemischen Reaktionen theoretische Deutungen, d. h. möglichst allgemein gehaltene Beschreibungen oder Grundsätze aufzufinden, machte sie von dem damals vorhandenen physikalischen Wissen um die Atome und Moleküle zunächst in qualitativer Weise Gebrauch. Erst in neuerer Zeit gelingt es mehr und mehr, die so erarbeiteten Erfahrungssätze über das chemische Verhalten der Stoffe auch in quantitativer Weise zu unterbauen und so den Grund zu einer rechnenden „theoretischen Chemie“ zu schaffen. Es wird leicht übersehen, daß die physikalische Chemie sich mit dieser nicht völlig deckt, sondern daß sie als Lehre von den physikalischen Bedingtheiten der chemischen Reaktionen auch ihrerseits immer noch auf vielen Gebieten vor Problemen steht, die zunächst einer qualitativen Anwendung der physikalischen Erkenntnisse bedürfen, ehe die strenge Rechnung einsetzen kann.

Ein solches Gebiet ist fraglos das der heterogenen Katalyse. Es ruft nach einem tieferen Verstehen nicht nur wegen seiner technischen Wichtigkeit, sondern als ein dem Menschengeist gesetztes Problem: Wie kommt es, daß ein Stoff andere, ihn berührende, reaktionsfähiger macht? Es ist sicher, daß die Quantenmechanik an sich alle Gesichtspunkte als Rüstzeug zu einer Antwort hierauf in sich trägt, es ist aber auch ebenso sicher, daß ihre vollständige Anwendung auf ein konkretes Problem der heterogenen Katalyse heute noch nicht möglich ist, ja vielleicht wegen des erforderlichen Aufwandes an Rechnung und Meßwerten auch sobald nicht sein wird. Man ist heute noch in ähnlicher Lage, wie die Chemie vor etwa 70 Jahren, daß man zunächst vorsichtig und kritisch die Gesichtspunkte der theoretischen Physik qualitativ anzuwenden hat, um zu sehen, ob dann Messungen der katalytischen Reaktionsgeschwindigkeit diese Anwendung rechtfertigen. Schon hieraus ergeben sich oft allgemeinere Regelmäßigkeiten oder Gesetzmäßigkeiten, die wertvoller sein können, als die strenge Berechnung des Einzelfalles.

Im folgenden sollen einige Entwicklungen in dieser Richtung geschildert werden, die in den letzten Jahren die Theorie der Katalyse wesentlich gefördert haben.

¹⁾ Vorgetragen anlässlich der Einweihung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Bonn am 28. Jan. 1955.

Aktive Zentren

Wenn wir uns auf den Stand der Katalyse-Forschung in den 30iger Jahren besinnen, so wußte man damals schon, daß die Aktivierungsenergien der katalytischen Reaktionen (ähnlich wie chemischer Reaktionen überhaupt) in der Größenordnung um 10^4 cal/Mol liegen und schloß damals schon daraus, daß nur eine chemische Bindung an den Katalysator, eine Chemisorption, merkliche Herabsetzungen so großer Energiebeträge bewirken kann. Man hatte weiter viele Argumente dafür, daß zumeist nicht die gesamte Oberfläche eines praktischen Kontakts katalytisch wirksam ist, sondern nur begrenzte Bereiche, die „aktiven Zentren“. Man pflegte die Verteilung dieser Zentren auf dem Katalysator auch schon dadurch abzutasten, daß man diesen mit steigenden Giftmengen successiv vergiftete.

Dabei stellte sich heraus, daß zwei ganz verschiedene Typen von Vergiftungskurven gefunden werden konnten: Bild 1 zeigt für zwei schematische Fälle links eine geradlinige Vergiftungskurve (Maxted) und rechts eine

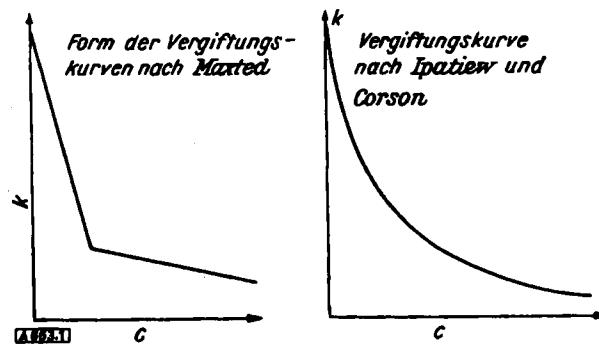


Bild 1
Zwei typische Vergiftungskurven. k = Aktivität des Katalysators,
 c = Giftmenge/g-Katalysator

gekrümme. Es ist die restliche Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der aufgenommenen Giftmenge aufgetragen. Die erste Kurve scheint anzudeuten, daß alle aktiven Zentren, die zuerst und die zuletzt vergifteten, dieselbe Wirksamkeit besessen haben, daß es also nur eine Art (oder, wenn man den zweiten Kurvenast hinzunimmt,

zwei Arten) aktiver Zentren von unter sich gleicher Wirksamkeit gibt. Die rechte Kurve dagegen scheint anzudeuten, daß die zuerst vergifteten Zentren einen größeren Beitrag zur gesamten Reaktionsgeschwindigkeit leisten, als die zuletzt vergifteten, daß es also eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Zentren gäbe. Das Problem, wie diese widersprechenden Aussagen zu vereinen seien, wurde brennend, als die Physik voraussehen ließ, daß die gekrümmten Kurven dadurch zustande kommen könnten, daß die bereits adsorbierten Giftmengen die Wirksamkeit der noch freien Zentren induktiv (z. B. durch eine Veränderung der Austrittsarbeit für Elektronen) herabsetzen könnten.

Wir haben deshalb mit Fräulein Waldschmidt an Katalysatoren verschiedener Teilchengröße (Bild 2) die Vergiftungskurven und gleichzeitig die Aktivierungsenergien

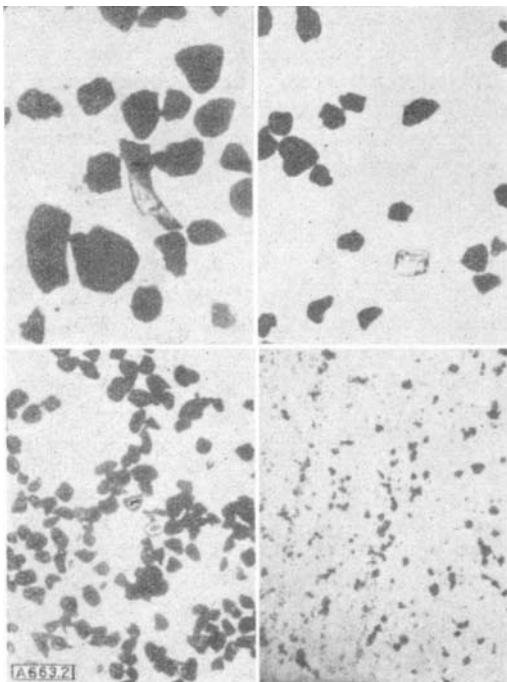
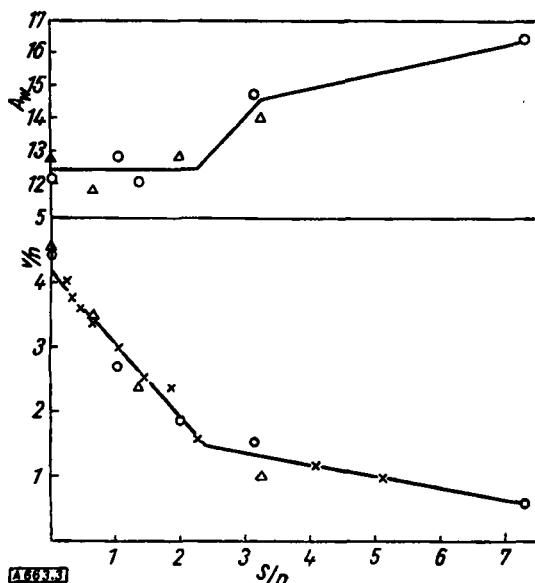


Bild 2
Nickel-Katalysatoren verschiedener Dispersität



Aktivierungsenergie (A_w) und Wirksamkeit (v/n) als Funktion der Giftmenge (s/n) bei feindispersem Katalysator

der katalytischen Hydrierung (Bilder 3 u. 4) gemessen. Es zeigte sich dabei, daß die groben, aus vielfach verbackenen Einzelteilchen bestehenden Katalysatoren

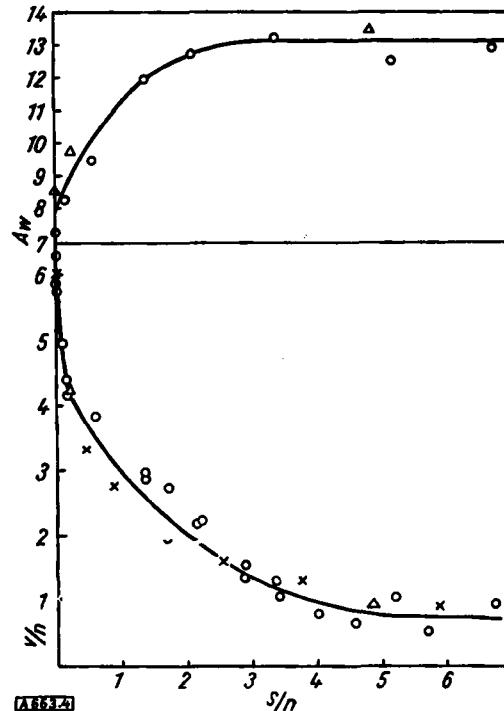


Bild 4
Angaben wie Bild 3 bei grobdispersem Katalysator

gekrümmte Kurven mit variabler Aktivierungsenergie, die feinen, fast monokristallinen hingegen geknickte Kurven mit für jeden geraden Abschnitt konstanter Aktivierungsenergie liefern. Das kann nun offenbar nicht durch eine induktive Beeinflussung erklärt werden, die ja wohl bei jeder Dispersität gekrümmte Kurven liefern müßte, wohl aber durch die Annahme, daß die Einkristalle nur eine oder wenige Arten von Zentren aufweisen, komplizierte, poröse Teilchen aber eine Mannigfaltigkeit. Wir dürfen daher eine Art von aktiven Zentren mit einer bestimmten kristallo-

graphischen Lage der Atome identifizieren. (Freilich soll man sich hüten, solche Schlüsse zu verallgemeinern; es mag bei anderen Reaktionen an anderen Katalysatoren anders sein.) Ein weiteres Argument für die Auszeichnung gewisser Atomlagen ist das folgende: An einem Katalysator meßbarer Oberfläche, etwa einem Blech oder Draht, können wir aus der kinetischen Gastheorie oder der statistischen Mechanik berechnen, wie groß eine chemische Reaktionsge-

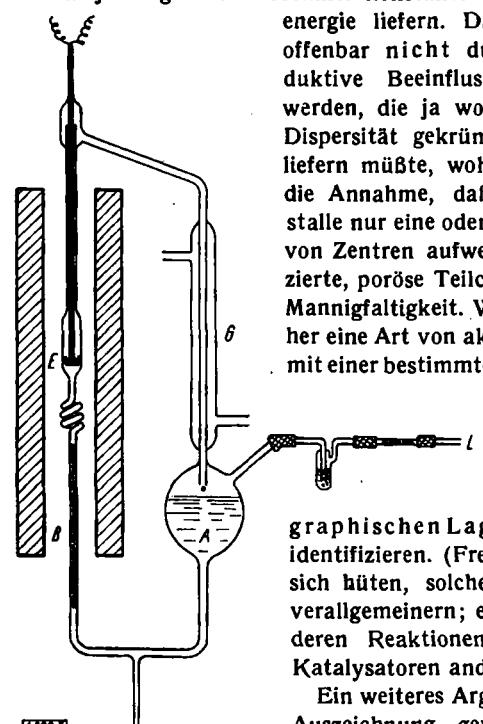
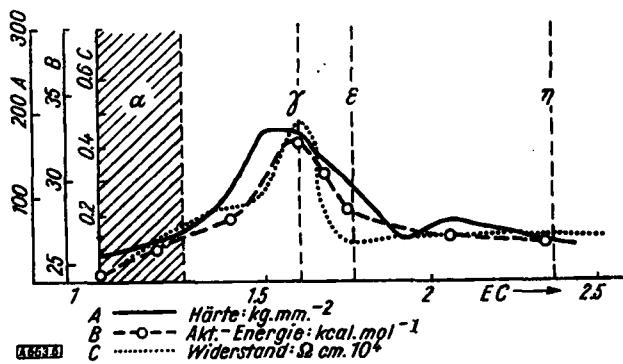


Bild 5. Versuchsanordnung zur katalytischen Umsetzung von Flüssigkeiten zu Gasen (die Flüssigkeit siedet bei B, der Dampf überstreichet bei E den Kontakt, die Flüssigkeit wird bei G nach A zurückgefördert und die Geschwindigkeit der Gasentwicklung bei L direkt gemessen)

schwindigkeit eigentlich höchstens sein kann, wenn alle Oberflächenatome katalytisch wirksam sind. Die Messung der absoluten Geschwindigkeit nun, wie sie etwa mit dem in Bild 5 dargestellten Apparat für die Umsetzung von Flüssigkeiten zu Gasen ausgeführt wird, ergibt immer, daß die beobachteten Werte hinter dieser Berechnung weit zurückbleiben, auch wenn man schon berücksichtigt hat, daß ja nur ein kleiner Teil der Moleküle die Aktivierungsenergie in sich trägt.

Versuche mit Legierungen

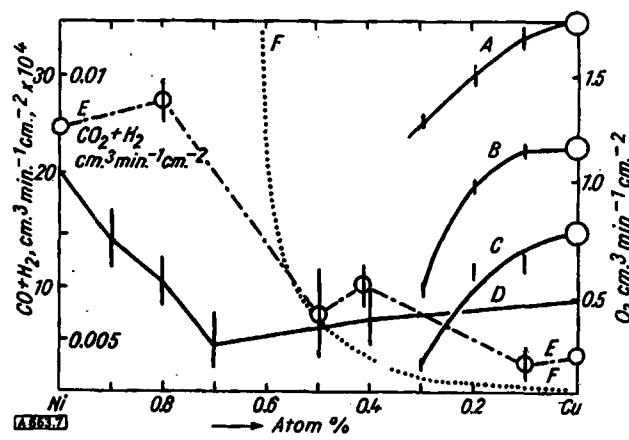
Interessanter und aufschlußreicher aber hat sich bei diesen Beobachtungen die Messung der Aktivierungsenergie selbst erwiesen (Holz, Karatzas, Pesmatoglou). Sie ist für ein und dieselbe Reaktion an verschiedenen Katalysatoren verschieden. Z. B. zeigt Bild 6 ihren Wert für die Ameisensäure-Dehydrierung an verschiedenen zusammengesetzten Bronzen, zusammen mit der Kurve für den elektrischen Widerstand dieser Legierungen. Wir sehen hier, — und das hat sich bei allen untersuchten Legierungssystemen bestätigt — daß Aktivierungsenergie und Widerstand parallel laufen (ebenso die Härte, auf die hier nicht eingegangen sei). Hier ist nun ein Ansatzpunkt für die qualitative Anwendung quantenmechanischer Gesichtspunkte. Quantenstatistik und Wellenmechanik lehren uns, daß der Widerstand einer Metall-Legierung dann am größten sein muß, wenn die in ihr strukturmäßig erlaubten Energiezustände beweglicher Elektronen weitgehend durch solche besetzt sind. Denn dann verbietet es das Pauli-Prinzip, daß die Elektronen aus dem elektrischen Felde Energie aufnehmen, weil es kaum mehr freie Zustände gibt, die sie dadurch erreichen könnten.



Aktivierungsenergie, Widerstand und Härte bei Bronzen verschiedener Elektronenkonzentration EC

Wenn nun demnach für die Leitfähigkeit unbesetzte Elektronenzustände erforderlich sind, und wenn wir die erwähnte Parallelität von Leitfähigkeit und Katalyse (Widerstand und Aktivierungsenergie) beobachten, so müssen wir schließen, daß auch unsere Katalyse solche unbesetzten Zustände erfordert. Es ergibt sich so zum erstenmal aus rein kinetischen Messungen ein konkretes Bild für die chemische Bindung an den Katalysator, also für das Wesen der Chemisorption: Es muß bei unserer Reaktion der Aktivierungsvorgang darin bestehen, daß, etwa bei der Dehydrierung von Ameisensäure, Elektronen aus der Ameisensäure ins Metall mehr oder weniger übergehen und dort freie Zustände besetzen. Das kann bedeuten, daß sie völlig ins Metall übergehen und daß die organische Molekül als Kation adsorbiert wird, ähnlich wie der Wasserstoff an Edelmetallen, es kann aber auch bedeuten — und das ist die allgemeinere Fassung — daß diese Elektronen der Molekül und dem Metallgitter gemeinsam angehören und eine Art kovalenter Bindung bewirken.

Es hat sich dann gezeigt, daß dies nicht die einzige Art der Bindung an den Katalysator ist. Bild 7 zeigt die Geschwindigkeit verschiedener chemischer Reaktionen an Nickel-Kupfer-Legierungen (Eley und Reynolds). Nickel als Übergangselement besitzt eine Elektronenlücke, also einen freien Zustand in der 3d-Schale, Kupfer dagegen ein frei bewegliches Valenzelektron. Zusatz von Kupfer zum



Wirkung von Nickel-Kupfer-Legierungen für verschiedene Reaktionen (Kurven A, B, C: $\text{cm}^3 \text{O}_2 \text{ je min und cm}^2$ bei 80°C , 70°C und 60°C ; Kurve D $\text{cm}^3 \text{ Gas aus Ameisensäure bei } 253^\circ\text{C}$; Kurve E $\text{cm}^3 \text{ Gas aus Methanol bei } 253^\circ\text{C}$; Kurve F magnetische Suszeptibilität in willkürlichen Einheiten)

Nickel verstopft nun die Lücke im Nickelatom, wie der abnehmende Paramagnetismus direkt zeigt, und zugleich geht die Geschwindigkeit der Ameisensäure-Dehydrierung und der Methanol-Dehydrierung zurück. Zusatz von Nickel zum Kupfer hingegen muß bewegliche Elektronen des Kupfers in die d-Lücke hineinsaugen, und wir sehen im rechten Teil des Bildes, daß dadurch die Geschwindigkeit der Hydroperoxyd-Spaltung zurückgeht. Hier ist der Effekt also entgegengesetzt, und wir müssen schließen, daß für die katalytische Aktivierung des Hydroperoxyds Elektronen aus dem Metall austreten müssen. Das ist aber in Einklang mit unseren heutigen Vorstellungen über die H_2O_2 -Katalyse überhaupt. Auch durch Eisen(II)-Ionen wird sie ja eingeleitet durch einen Schritt der Art:



und wird durch eine Folgereaktion der OH-Radikale fortgesetzt. Wir kommen so dazu, die Reaktionen einzuteilen in Donator-Reaktionen, bei denen die reagierende Molekül Elektronen an das Metall abgibt — dahin gehören die Dehydrierungen z. B. von Ameisensäure und Alkoholen und wahrscheinlich alle Hydrierungen, bei denen Wasserstoff als Proton an den Katalysator intermediär gebunden wird — und Akzeptor-Reaktionen, bei denen das Metall seinerseits Elektronen abzugeben hat. Dahin gehört der Hydroperoxyd-Zerfall. Es besteht kein Zweifel, daß außer diesem Gesichtspunkt noch andere, insbesondere Natur, für die Selektivität der Katalysatoren maßgeblich sind, aber es ist doch hier zum erstenmal ein rationales Prinzip gewonnen worden, das gewisse Aussagen über gute und schlechte Katalysatoren a priori erlaubt.

Halbleitende Oxyd-Katalysatoren

Nachdem dieser Fortschritt erzielt worden war, tauchte sofort die heute noch in Arbeit befindliche Frage auf, ob und inwieweit diese Gesichtspunkte auch auf nicht-metallische Katalysatoren ausgedehnt werden können.

Hier bieten sich zunächst die oxydischen Katalysatoren an, nicht nur wegen ihrer technischen Wichtigkeit als Kontakte für Oxydation, Isomerisierung und Dehydratation, sondern vor allem, weil wir gewisse Anhaltspunkte über ihre elektronische Struktur besitzen. Es gibt allerdings in Oxyden keine freien Elektronen wie in Metallen, sondern es handelt sich um Leiter 2. Klasse. Im idealen Gitter

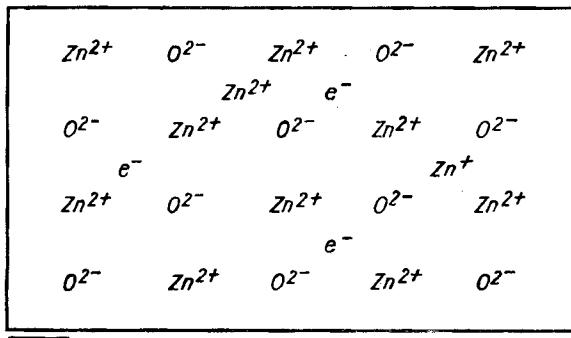
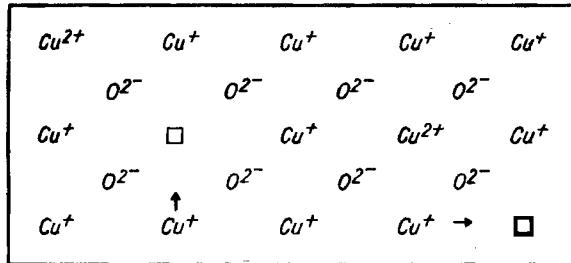


Bild 8

Obere Bildhälfte: Fehlordnung in Kupferoxydul nach Wagner. (Durch das Kupfer-Defizit im Cu_2O sind äquivalente Mengen an Cu^{+} -Leerstellen und Cu^{2+} -Ionen = Elektronendefektstellen vorhanden).

Untere Bildhälfte: Fehlordnung in Zinkoxyd mit einem Zink-Überschuss. Hier ist der Zink-Überschuss durch Einbau auf Zwischen-gitterplätzen mit einer äquivalenten Zahl quasi freier Elektronen angedeutet

sind sie Isolatoren, wenn sie aber gestörte oder fehlgeordnete Gitter besitzen — und das ist meist der Fall — so gibt es in ihnen Stellen, wo besonders leicht Elektronen frei werden können, worauf temperaturabhängige Leitfähigkeit auftritt. Dieselbe Rolle wie Elektronen können dabei auch Elektronenlücken spielen, wenn sie sich im Gitter von Atom zu Atom fortbewegen können. Solche fehlgeordneten Gitter und die Ladungsträger in ihnen zeigt schematisch Bild 8: Cu_2O (ebenso NiO) hat immer einen Sauerstoff-Überschuß, was zur Folge hat, daß irgendwo im Gitter zu hoch positiv geladene Metallionen (Cu^{2+} bzw. Ni^{3+}) vorliegen, deren Defizit (Defektelektronen) bei erhöhter Temperatur auf Nachbarionen übergehen kann. Solche Halbleiter heißen Defektleiter oder p-Leiter. ZnO dagegen hat gewöhnlich einen Metallüberschuß, so daß irgendwo im Gitter zu niedrig geladene Kationen (Zn^+ oder Zn^0) vorhanden sein werden, die bei erhöhter Temperatur ein Elektron an Nachbarn abgeben können, was eine Elektronenleitfähigkeit oder n-Leitung bewirkt. Man sollte sich nun vorstellen, daß solche Defekte oder solche quasifreien Elektronen auch an die Substrate katalytischer Reaktionen abgegeben werden können, und daß also n-Leiter Akzeptor-Reaktionen und p-Leiter Donator-Reaktionen katalysieren sollten.

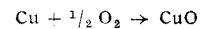
Um das zu prüfen, muß man auch hier, wie bei den Metallen, Legierungen herstellen, in denen die Elektronenkonzentration oder hier auch die Defektkonzentration willkürlich variiert werden kann. Das gelingt durch Zusatz von Metalloxyden, deren Metall eine andere Wertig-

keit besitzt als das des Grundoxyds. So vermehrt Li_2O im NiO die Zahl der Ni^{3+} , da die den Li^+ fehlende zweite positive Ladung irgendwo ersetzt sein muß. Cr_2O_3 im NiO vermindert die Zahl der Defektstellen, und umgekehrt vermehrt Ga_2O_3 im ZnO die Zahl der quasifreien Elektronen, und Li_2O vermindert sie.

Wir wählen jetzt als Donator-Reaktion nicht die Ameisen-säure-Dehydrierung wegen ihrer zu starken, bleibenden Reduktionswirkung auf den Katalysator, der ja unverändert bleiben muß, sondern die Oxydation von Kohlenmonoxyd. Sie ist eine Donator-Reaktion, denn ihr erster aktivierender Schritt ist die Reduktion des Katalysators, z. B.



die dann unmeßbar rasch von der Wiederoxydation



rückgängig gemacht wird, wie sich zeigen läßt (Drikos).

Bild 9 zeigt nun, wie sich die Vermehrung der Defektelektronen im NiO durch Li_2O und ihre Verminderung durch Cr_2O_3 auf Leitfähigkeit und Katalyse auswirkt (Block). Wir sehen, daß tatsächlich die Leitfähigkeit durch Defektelektronen in ihren Veränderungen der Aktivierungsenergie entgegenläuft, also der Katalyse parallel

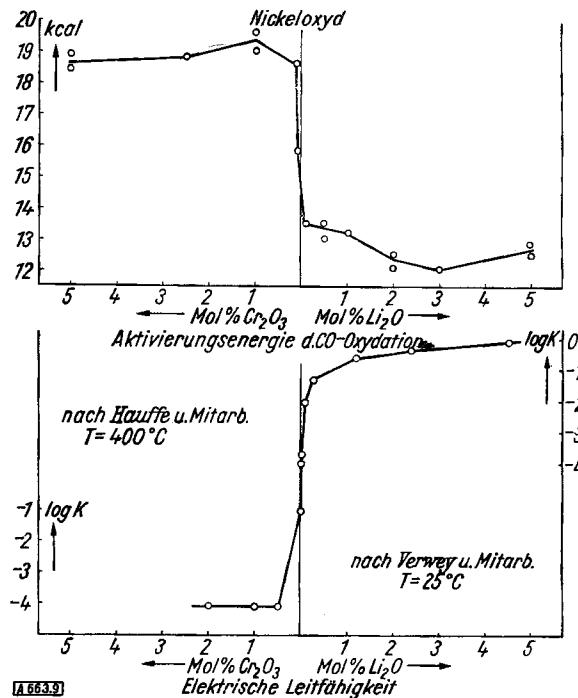
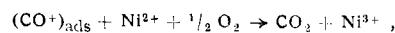
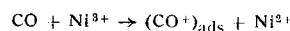


Bild 9
Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie an dotiertem NiO

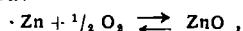
geht, daß also die Defektelektronen tragenden Stellen hier als aktive Zentren aufgefaßt werden können. Das entspricht voll der theoretischen Erwartung, etwa nach dem Schema:



wobei die zweite Reaktion unmeßbar rasch verläuft.

Bezeichnend ist nun, wie sich ein n-Leiter gegenüber einer solchen Donator-Reaktion verhält (Block). Zunächst sind viel höhere Temperaturen erforderlich. Bild 10 zeigt weiter, daß hier die Erhöhung der Leitfähigkeit, die jetzt elektronischer Natur ist, auch wieder die Aktivierungsenergie erniedrigt, also für die Katalyse günstig ist, als ob

jetzt auf einmal bei derselben Reaktion die quasifreien Elektronen (Zn^+ oder Zn^0) aktive Zentren wären. Das widerspricht zunächst der Erwartung. Erst die Analyse der Kinetik der Reaktion gibt die Aufklärung: Hier ist der primäre aktivierende Schritt eben nicht die Chemisorption des Kohlenoxyds unter Reduktion des ZnO , sondern gerade die des Sauerstoffs unter Oxydation der aktiven Zentren, etwa:



gefolgt von der hier nur vergleichbar raschen Wiederherstellung der aktiven Zentren nach



Das läßt sich unmittelbar durch den deutlichen Einfluß des Sauerstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit nachweisen, der beim NiO bezeichnenderweise völlig fehlt.

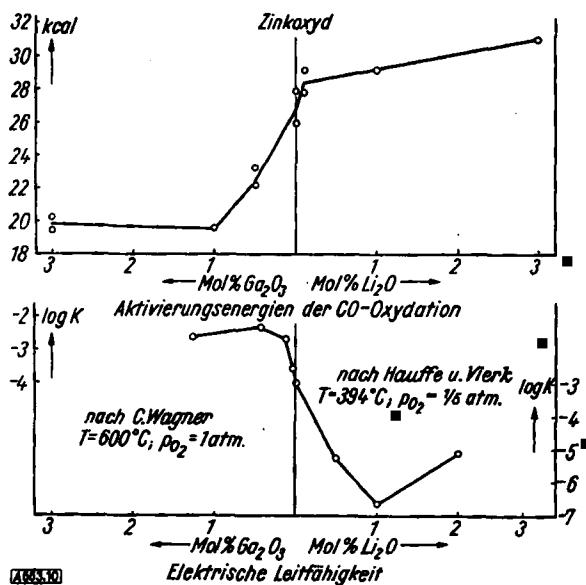


Bild 10

Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie an dotiertem ZnO

Sauerstoff ist also Elektronen-Akzeptor, und dieselbe Reaktion ist hier nicht mehr Donator-Reaktion, sondern – der schwereren Reduzierbarkeit des Katalysators wegen –

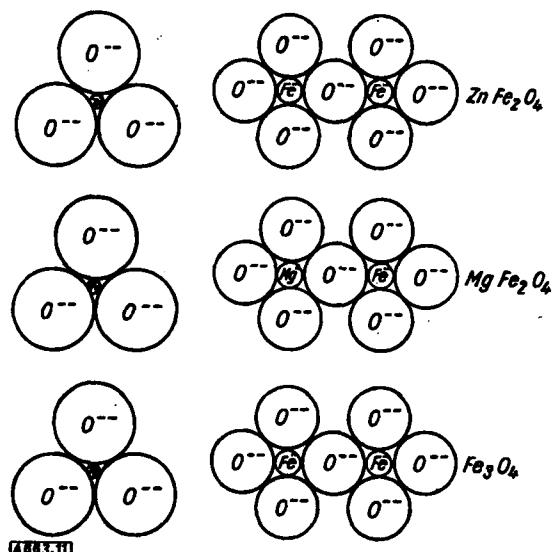


Bild 11

Ionenanordnung in normalen und inversen Spinellen

Akzeptor-Reaktion, und unsere Einteilung hat sich eigentlich nicht mehr auf die Reaktionen, sondern auf die einzelnen Teilnehmer zu beziehen.

Im Laufe der letzten Jahre sind noch eine Reihe von Beispielen bekannt geworden, die sich in das allgemeine Bild einfügen. So wird nach Hauffe Distickstoff-oxyd (N_2O) als Elektronen-Akzeptor bevorzugt von p-Leitern gespalten, weil hier die Desorption des elektronenreichen Sauerstoffs als geschwindigkeitsbestimmender Schritt besonders erleichtert ist. Auch bei den ferritischen Spinnellen $Me^{II}Fe^{III}_2O_4$ gelten dieselben Regelmäßigkeiten. Sie sind n-Leiter, da sie infolge Sauerstoff-Unterschusses Fe^{2+} -Ionen enthalten. Bild 11 zeigt nun, daß diese Ferrite die Eisen-Ionen in verschiedener Weise auf tetraedrische Hohlräume (links) und oktaedrische Hohlräume (rechts) verteilt enthalten können. Wenn die durch Fehlordnung entstandenen Fe^{2+} -Ionen sich auf Tetraederplätzen befinden, wie im Magnesiumferrit, so wird die Akzeptor-Reaktion des H_2O_2 gut katalysiert, ganz besonders noch infolge Erzeugung solcher Ionen durch die reduzierende Wirkung des Hydroperoxyds. Der Zinkferrit hingegen, der die Fe^{2+} -Ionen nur auf oktaedrischen Plätzen enthalten kann, wo sie aus elektrostatischen Gründen ungern entstehen, katalysiert diese Akzeptor-Reaktion kaum. Die Donator-Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff hingegen wird besser vom Zinkferrit katalysiert, weil dieser die doppelte Menge Fe^{3+} auf den besonders zum Ladungsaustausch befähigten oktaedrischen Plätzen enthält (Roth, Kraut).

Die Leitfähigkeit der Halbleiter steht nun auch im Zusammenhang mit ihrem Phosphoreszenzvermögen. Es kann nämlich auch durch Belichten ein gebundenes Elektron frei gemacht werden, und wenn es wieder eingefangen wird, so tritt Lichtaussendung ein. Wir haben nun studiert (Hnojevyj), ob und wie diese durch Belichten frei gemachten Elektronen sich katalytisch betätigen können. Gehen wir von reinem Zinkoxyd aus, das sich bei Zimmertemperatur befindet, so sind alle „quasifreien“ Elektronen noch an Zn^{2+} in Form von Zn^+ oder Zn^0 gebunden, sie befinden sich bei einer anderen Ausdrucksweise im Valenzband oder doch dicht darüber. Belichten wir, so werden sie in einen höheren Energiezustand gebracht, in welchem sie leicht zwischen Nachbar-Zinkionen wechseln können, sie sind beweglich, d. h. sie haben sich in das Leitfähigkeitsband begeben, das vorher leer war. Von dort fallen sie sofort in ihren Ausgangszustand zurück, d. h. es tritt im reinen Zinkoxyd statt Phosphoreszenz Fluoreszenz auf. ZnO hat nun eine gewisse katalytische Wirkung auf die Dehydrierung von Ameisensäure oder Alkoholen, weil das Leitfähigkeitsband normalerweise leer ist und genügend unbesetzte Zustände für Elektronen aus einer Donator-Reaktion darbietet. Wenn wir nun das Zinkoxyd gleichzeitig belichten, so sollte das keinen Unterschied bedeuten, denn selbst bei intensivem Belichten wird das Leitfähigkeitsband im wesentlichen leer bleiben. Tatsächlich konnten wir im Sichtbaren wie im UV keinen Unterschied in den Dehydrierungsgeschwindigkeiten bei Licht und im Dunkeln entdecken. Anders bei einer Akzeptor-Reaktion. Schon vor fast 50 Jahren zeigte Emil Baur, daß aus Wasser und Sauerstoff in Gegenwart von belichtetem ZnO H_2O_2 entsteht. Ebenso wie der Zerfall ist auch die Bildung von H_2O_2 eine Akzeptor-Reaktion, denn auch Sauerstoff hat, wie wir sahen, eine erhebliche Elektronenaffinität. Ein Isolator wie ZnO , der im Dunkeln keine Elektronen im Leitfähigkeitsband enthält, sollte die Zersetzung von H_2O_2 im Dunkeln nicht katalysieren und erst recht nicht die

Bildung, die ja thermodynamisch ohne Energiezufuhr gar nicht gehen kann. Das wurde auch experimentell bestätigt. Wenn wir aber jetzt das ZnO belichten, so befördern wir Elektronen in das Leitfähigkeitsband, von wo sie mit H_2O_2 bzw. O_2 in Wechselwirkung treten können. Wir würden also erwarten, daß belichtetes ZnO H_2O_2 bilden und auch, wenn dieses in überstationären Konzentrationen angeboten wird, zerstören kann. Das entspricht dem oben erwähnten alten Befund und konnte auch von uns experimentell in beiden Richtungen bestätigt werden.

Interessant ist nun, was geschieht, wenn wir aus dem reinen und fluoreszierenden Zinkoxyd ein phosphoreszierendes machen. Die Phosphoreszenz kommt dadurch zustande, daß die Elektronen aus dem Valenzband (oder gewöhnlich aus einem zugesetzten Fremdatom) nach ihrer Hebung überhaupt nicht im Leitfähigkeitsband verweilen, sondern auf einem niedrigeren Energieniveau innerhalb der sonst verbotenen Zone, einem Niveau, das durch für Elektronen aufnahmefähige zugesetzte Fremdatome geschaffen worden ist. Dort verweilen die Elektronen längere Zeit, bis sie unter Nachleuchten (Phosphoreszenz) zurückfallen und heimkehren. Es ist bemerkenswert, daß auf diese Weise das Leitfähigkeitsband praktisch leer bleibt, auch bei Belichtung eines Phosphors, weil die Elektronen in die beschriebenen „Fallen“ gehen. Wir werden dann also erwarten, daß auch keine Katalyse der Bildung oder des Zerfalls von H_2O_2 möglich sein wird. In der Tat konnten wir feststellen, daß gerade gut phosphoreszierende ZnO-Präparationen auch beim Belichten H_2O_2 nur recht schlecht bilden oder zersetzen. Das wirft ein besonderes Licht auf die katalytische Rolle der Elektronen im Leitfähigkeitsband. Die Verhältnisse sind etwas komplizierter als hier beschrieben, weil der stationäre Zustand, der durch gleichzeitige Bildung und Zersetzung des Hydroperoxyds schließlich erreicht wird, je nach der Vorbehandlung des ZnO und dem p_H des Mediums verschieden liegen kann und sich auch während der Lichtreaktion wegen der Beteiligung adsorbierten Sauerstoffs noch verschieben kann. Aber im ganzen liegen die Verhältnisse so wie geschildert: Donator-Reaktionen gleichermaßen im Licht wie im Dunkeln, Akzeptor-Reaktionen nur im Licht und durch Phosphoreszenzzentren (Akzeptor-Terme) vermindert.

Endlich hat sich Dr. Hartmann bei uns noch mit dem katalytischen Ozon-Zerfall an Oxyden beschäftigt. Auch hier treten Komplikationen, nämlich Hysteresis-Effekte infolge Bildung intermediärer höherer Oxyde auf (z. B. arbeitet der berühmte Katalysator Silber über ein Zwischenoxyd, das sicher oberhalb AgO liegt). Aber im allgemeinen lassen sich folgende Regelmäßigkeiten herausschälen: Je basischer ein Metall sich chemisch

verhält, um so besser katalysiert sein Oxyd den Ozon-Zerfall, der als Akzeptor-Reaktion aufgefaßt werden muß. Eine Base ist ja nach der neueren Lewisschen Auffassung ein Elektronen-Donator (und eine Säure ein Elektronen-Akzeptor), so daß auch diese Reaktion, die sich weit außerhalb des Bereichs der thermischen oder Photoleitfähigkeit abspielt, für eine Elektronenübertragung zwischen Katalysator und Substrat als Aktivierungsschritt spricht.

Zusammenfassung

Überblickt man das ganze Tatsachenmaterial, so läßt sich sagen, daß der Gesichtspunkt des Elektronenübergangs sich als große Leitlinie bewährt hat. Zwei Einschränkungen wird man im gegenwärtigen Augenblick wohl machen müssen, die wir schon erwähnt haben: 1. daß feinere Einzelheiten und Selektivitäten noch auf andere Momente zurückgehen werden, wie räumlichen Paßsitz der Moleküle auf Ionenpaaren oder Gitterebenen, und 2. soll, was die Natur des Elektronenübergangs betrifft, nicht behauptet werden, daß er immer ein vollständiger sein muß, indem Moleküle immer als Kationen oder Anionen adsorbiert werden. Auch ein unvollständiger oder periodischer Übergang der Elektronen, der zu einer Art kovalenter Bindung der Molekeln ans Gitter führt, wird allen experimentellen Befunden gerecht. Zusätzlich wird bei Halbleiterkatalysatoren auch die notwendige Konsequenz zu berücksichtigen sein, daß der Elektronenübergang elektrische Potentialdifferenzen in der Randschicht nahe der Oberfläche hervorbringt. Insbesondere bei Vorgängen mit Tiefenwirkung wird das zu beachten sein. So konnte Hauffe auf diesem Wege die Vorgänge beim oxydativen Anlauf der Metalle genauer als bisher beschreiben.

Quantitative Rechnungen, die die Elektronenaustrittsarbeiten aus dem Festkörper, die Ionisierungsenergien oder Elektronenaffinitäten der Substratmoleküle und Schätzungen über Übergangswahrscheinlichkeiten zu berücksichtigen hätten, sind heute noch nicht möglich. Es hat sich aber doch wieder gezeigt, daß schon die qualitative Berücksichtigung der Metall- und Halbleiterphysik für die Theorie der Katalyse recht fruchtbar geworden ist und ihr viel von ihrem schleierhaften Charakter genommen hat.

Für die Unterstützung aller im vorstehenden erwähnten eigenen Untersuchungen sei an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Münchener Universitäts-gesellschaft allerbestens gedankt.

Eingeg. am 6. Juli 1955 [A 663]