

Reaktionsmechanismus beim Zerfall der Ameisensäure am Nickel-Kontakt auf Grund elektronischer Wechselwirkung

Von Prof. Dr. R. SUHRMANN
und Dipl.-Chem. G. WEDLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der
T. H. Braunschweig*)

Gemeinsam mit K. Schulz¹⁾ hatte der eine von uns durch Versuche mit Nickel-Filmen gezeigt, daß der elektrische Widerstand durchsichtiger, aufgedampfter Metallfilme bei der Adsorption von Fremdmolekeln zu- oder abnimmt, je nachdem, ob an der Oberfläche des Films Elektronen in Richtung der Fremdmolekel oder des Metallfilms verschoben werden. Bei der Adsorption von Kohlenoxyd an Nickel wächst z. B. der Filmwiderstand, bei der Adsorption von Wasserstoff nimmt er ab. Dieser Effekt läßt sich dazu verwenden, den Einzelprozeß beim Zerfall von am Kontakt adsorbierten Molekeln bei der heterogenen Katalyse zu studieren. Wir haben den Zerfallsmechanismus der Ameisensäure am Nickelkontakt untersucht:

Bei der Adsorption von HCOOH gehen zunächst Elektronen zum Kontakt über, wie bereits G.-M. Schwab²⁾ auf Grund der Beobachtung annahm, daß die Aktivierungsenergie des Zerfalls der Ameisensäure an Hume-Rothery-Legierungen wächst, wenn die Brillouin-Zone mit Elektronen aufgefüllt wird. Wie wir fanden, tritt anschließend an die Adsorption CO-Abspaltung ein, d. h. die Ameisensäure zerfällt (bereits bei Zimmertemperatur) in CO und H₂O. Bei höheren Temperaturen und ausreichenden Drucken stellt sich das Wassergasgleichgewicht ein, d. h. CO und H₂O setzen sich zu CO₂ und H₂ um.

Der Beweis für diesen Reaktionsmechanismus ist aus den beobachteten Widerstandsänderungen zu entnehmen: Bei der Einwirkung von HCOOH-Dampf auf einen Nickelfilm (A in Bild 1) sinkt zuerst der Widerstand (Adsorption von HCOOH), steigt jedoch dann wieder (Entstehen von CO, das adsorbiert

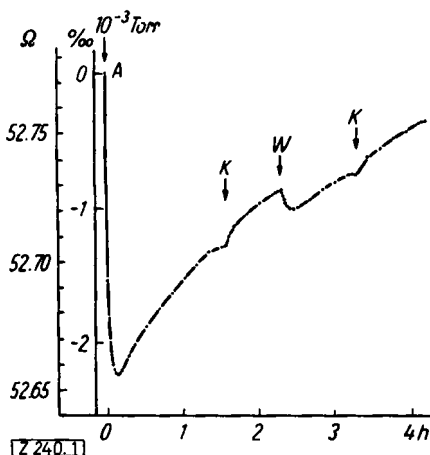


Bild 1

Widerstandsänderung des Nickel-Films durch Adsorption von Ameisensäure bei Zimmertemperatur

bleibt). Kühlt man zwischendurch eine hinter dem Reaktionsgefäß befindliche Ausfrieretasche mit flüssiger Luft (K in Bild 1), so wächst der Widerstand anfänglich schneller, weil ein Teil der Ameisensäure- und entstehenden H₂O-Molekeln desorbiert werden, so daß Plätze für weitere Adsorption von Ameisensäure- und CO-Molekeln frei werden. Beim Wiedererwärmen auf

Zimmertemperatur (W in Bild 1) wiederholen sich die bei der ersten Zugabe von Ameisensäure beobachteten Erscheinungen.

Um diese Deutung zu stützen, haben wir den HCOOH-Dampf zuerst über einen Nickelfilm (von Zimmertemperatur) geleitet und hinter das Reaktionsgefäß vier mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrieretaschen geschaltet. Hinter ihnen war das Gefäß mit dem Nickel-Film angebracht, dessen Widerstand gemessen wurde. Beim Einleiten des Ameisensäure-Dampfes in das Reaktionsgefäß (A in Bild 2) blieb der elektrische Widerstand des Nickel-Films

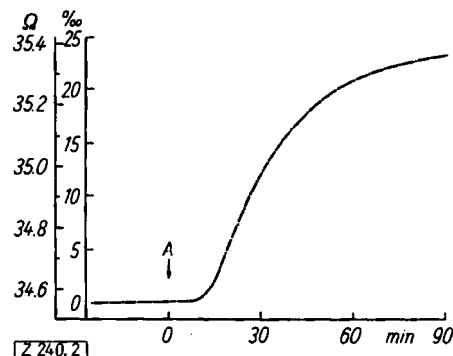


Bild 2

Widerstandsänderung eines Nickel-Films bei Einwirkung des bei der Adsorption von Ameisensäure an einem Nickel-Film in einem vorgelagerten Reaktionsgefäß auftretenden gasförmigen Reaktionsprodukts

im Widerstandsmeßgefäß zuerst konstant (lediglich Adsorption und Zerfall im Reaktionsgefäß) und stieg erst an, als die Besetzung der Oberfläche im Reaktionsgefäß so groß war, daß CO in die Gasphase gelangte (s. Bild 2). Das Reaktionsprodukt konnte vier mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrieretaschen passieren, also nur CO sein. Wasserstoff kam nicht in Betracht, weil H₂-Einwirkung den Widerstand verringert hätte. Der Gasdruck in dem auf der Seite des Meßgefäßes befindlichen McLeod betrug nur 2,2·10⁻⁴ Torr.

Weitere Einzelheiten werden in der Zeitschrift für Physikalische Chem. N. F. mitgeteilt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Chemiefonds danken wir für finanzielle Hilfe. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes dankt der eine von uns für ein Stipendium.

Eingegangen am 26. September 1955 [Z 240]

Zur Verwendung von Siliconen im Laboratorium

Von Dipl.-Chem. G. SCHRÖTER

Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule
Gießen

Um Gummischläuche bequem über Glasrohr ziehen zu können, pflegt man gewöhnlich das Schlauchende innen mit Glycerin zu befeuchten. Dieses an sich sehr einfache Verfahren hat den Nachteil, daß der Schlauch später festklebt.

Benutzt man jedoch Siliconöl (z. B. „Bayer Siliconöl 100“ oder 1000), so läßt sich selbst nach mehreren Wochen oder Monaten die Verbindung Gummi-Glas bzw. auch Gummi-Metall jederzeit wieder leicht lösen. Auch wochenlang ununterbrochene Erwärmung auf über 100 °C ließ weder Natur- noch Butylkautschukschlauch festkleben.

Diese Tatsache entspricht wohl der in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie üblichen Verwendung der Silicone als Formeneinstreichmittel.

Eingegangen am 10. Oktober 1955 [Z 251]

*) Ab 1. Oktober 1955 Techn. Hochschule Hannover.

¹⁾ Z. physik. Chem. N. F. 7, 69 [1954].

²⁾ Z. Elektrochem. 53, 274 [1949].