

## Kennzeichnung und katalytische Wirkung von Festkörpern

Von Dr. H. NOLLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Es wird ein Überblick gegeben über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse, wobei die Betrachtung auf Reaktionen von Gasen an Festkörpern beschränkt wird. Es werden im wesentlichen die auf der 55. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Freiburg i. Br. behandelten Gebiete zusammenfassend betrachtet.

Man kann die Problematik der Katalyse mit zwei großen allgemeinen Fragen umreißen. Warum ist dieser oder jener Stoff überhaupt ein Katalysator? Worauf beruht es, daß von zwei Katalysatoren im allgemeinen der eine für eine bestimmte Reaktion wirksamer ist als der andere? Wie weit wir von einer allgemeinen Antwort auf diese Fragen noch entfernt sind, zeigt sich darin, daß auch heute noch in der Technik meist tausende von Versuchen nötig sind, um für eine bestimmte Reaktion den besten Katalysator zu ermitteln.

Allgemein erniedrigen Katalysatoren die Aktivierungsenergie gegenüber der nicht katalysierten Reaktion. Die Größe der Aktivierungsenergie spiegelt also die eigentliche chemische Spezifität des Katalysators wider.

Die Arrheniussche Gleichung verknüpft die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit dem Häufigkeitsfaktor  $A^*$ , der Aktivierungsenergie  $q$  und der absoluten Temperatur  $T$  ( $R$  = allgemeine Gaskonstante):

$$k = A \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \quad (1)$$

Welche Voraussetzungen muß ein Festkörper erfüllen, damit an seiner Oberfläche die zur Reaktion nötigen Umgruppierungen der Atome mit wesentlich niedrigerer Energie vor sich gehen können, als bei der homogenen Reaktion? Das Augenmerk richtet sich auf zwei Faktoren, die man als die geometrischen und elektronischen bezeichnen kann. Dabei werden die elektronischen Faktoren gewissermaßen erst über die geometrischen wirksam. Die zunehmende Kenntnis der elektronischen Zustände in Festkörpern lassen es immer deutlicher werden, daß die Frage nach der Aktivierungsenergie zu einem Problem der chemischen Bindungstheorie wird.

Gemäß (1) ist der Katalysator umso wirksamer, je größer  $A$  ist.  $A$  sollte gegeben sein durch die Oberflächengröße, die Stoßzahl auf die Oberfläche bzw. eine Schwingungsfrequenz der adsorbierten Molekeln und einen sterischen Faktor. Dieser, in dem die Aktivierungsentropie enthalten sein muß, läßt sich theoretisch schwer abschätzen. Die Abschätzung wird weiter erschwert durch einen empirischen Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor:

$$\ln A = -\frac{q}{h} + b \quad (2)$$

( $h$  und  $b$  sind Konstante), der als Theta-Regel (man setzt  $h = R\Theta$ ,  $\Theta$  ist die Temperatur, der die Verteilung der akti-

ven Zentren auf der Oberfläche entspricht) oder Kompensationseffekt bezeichnet wird und besagt, daß an ähnlichen Katalysatoren derjenige mit der kleineren Aktivierungsenergie auch den kleineren Häufigkeitsfaktor<sup>1)</sup> hat. Da die meisten Arbeiten sich mit der Aktivierungsenergie allein beschäftigen, ist hier noch ein relativ weites offenes Feld.

Ehe die Substratmolekeln mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten können, müssen sie an diese gelangen. Um Fragen zu beantworten, die mit dem Stofftransport zusammenhängen, mußten erst die Kenntnisse über den Aufbau des Festkörpers, die Porenstruktur und die Oberflächengröße genügend vertieft und Bestimmungsmethoden für hier wichtige Größen entwickelt werden. Theoretische Vorstellungen wurden erst in jüngerer Zeit experimentell weitgehend bestätigt.

Der gesamte Reaktionsablauf läßt sich in einzelne Teilprozesse aufteilen, wenn wir eine reagierende Molekel auf ihrem Weg verfolgen. Im Gasstrom wird sie zwischen die Formkörper des Katalysators geführt. Unmittelbar über dessen Oberfläche befindet sich eine weitgehend ruhende Schicht, die die Molekel durch Diffusion durchwandern muß. Meist muß sie sogar tief in eine der Poren eindringen, ehe sie mit der Oberfläche genügend oft in Berührung kommen kann. Bei einem der Stöße auf die Oberfläche mag sie dann adsorbiert werden. Tritt die Adsorption in der richtigen geometrischen Anordnung ein und ist die Molekel dabei mit der nötigen Energie versehen, dann besteht die Möglichkeit zur Reaktion. Die entstandenen Produkte müssen wieder desorbiert werden, gelangen durch Diffusion aus den Poren und durch die ruhende Schicht auf der Oberfläche in den Gasstrom, von dem sie abgeführt werden.

Die aufeinanderfolgenden Teilprozesse sind also: Strömung (zum Kontakt hin) — Diffusion (zur Oberfläche) — Adsorption — Reaktion — Desorption — Diffusion (von der Oberfläche weg) — Strömung (vom Kontakt weg).

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion kann natürlich nie größer sein als die des langsamsten Teilprozesses. Meist ist dies die Reaktion auf der Oberfläche. Die experimentelle Aktivierungsenergie ist die des langsamsten Teil-

\*) Statt Häufigkeitsfaktor sind auch die Bezeichnungen „Häufigkeitszahl“, „Frequenzfaktor“, „Aktionskonstante“ oder „Aktivität“ gebräuchlich. Der letzte Begriff sollte aber möglichst vermieden werden, da man darunter auch die Wirksamkeit eines Katalysators überhaupt versteht.

<sup>1)</sup> s. z. B. G.-M. Schwab: *Advances in Catalysis* II, New York 1950, S. 251; *Z. physik. Chem. Abt. B*, 5, 406 [1929]; E. Cremer u. G.-M. Schwab, *Z. physik. Chem. Abt. A*, 144, 243 [1929]; E. Cremer: *Advances in Catalysis* VII, New York 1955, S. 75; *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 53, 269 [1949]; *Experientia* [Basel] 4, 349 [1948], Literaturzusammenstellung bei G.-M. Schwab, H. Noller, J. Block: *Handbuch der Katalyse*, Bd. V, herausgeg. von G.-M. Schwab, Wien, im Druck, S. 202.

prozesses oder, genauer gesagt, die des langsamsten der Elementarschritte, in die man die Teilprozesse weiter unterteilen kann. Besonders wichtig ist aber der Fall, daß zwei Teilprozesse, nämlich die Diffusion und die Reaktion, ähnliche Geschwindigkeiten haben, und wir werden sehen, daß sich dies nicht nur auf den Häufigkeitsfaktor, sondern auch auf die Aktivierungsenergie auswirkt, die dann nicht mehr durch die chemische Wechselwirkung zwischen Substrat und Oberfläche allein bestimmt wird. Eine allgemeine Betrachtung über den Fall, daß zwei Teilprozesse bzw. Elementarschritte vergleichbare Geschwindigkeiten haben, wurde von G. D. Halsey<sup>2)</sup> angestellt.

Die Strömungsprobleme sollen hier aus der Betrachtung ausgeschlossen bleiben<sup>3)</sup>. Technisch spielen sie natürlich eine erhebliche Rolle, z. B. bei der Dimensionierung von Kontaktöfen sowie bei Fragen, die die Form und Größe der einzelnen Kontaktkörper, die Verweilzeit, die Kontaktbelastung, die Abfuhr entwickelter Wärme usw. betreffen. Von der theoretischen Seite her wurden sie von G. Damkoehler<sup>4)</sup> behandelt. Da man jedoch im Laboratorium meist die Bedingungen so wählen kann, daß weder zwischen den einzelnen Katalysatorkörnern noch entlang der ganzen Katalysatorschicht ein wesentliches Konzentrationsgefälle auftritt, liegen hierüber relativ wenige wissenschaftliche Untersuchungen vor.

## Diffusion

### Oberflächengröße und Porosität

Bei allen technischen Kontakten handelt es sich um poröse Körper. Die vielleicht einzige Ausnahme sind die Platin-Netzkatalysatoren für die Ammoniak-Verbrennung. Doch stellt diese Reaktion auch insofern eine Ausnahme dar, als es sich hierbei wahrscheinlich um eine gemischt homogen-heterogene Reaktion handelt, derart, daß am Kontakt Kettenreaktionen ausgelöst werden, die dann im Gasraum weiterlaufen. Die porösen Kontakte haben Oberflächen von manchmal 1000 m<sup>2</sup> und mehr pro cm<sup>3</sup>. Je größer aber die innere Oberfläche ist, umso schwerer wird es für die Substratmolekeln, an sie heranzukommen. So kommt für jeden Kontakt eine Grenze, von der an eine weitere Vergrößerung der Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr wesentlich erhöht.

Technische Kontakte erscheinen meist als Aufschüttung von einzelnen Formkörpern von Kugel-, Würfel-, Zylinder- oder sonstiger Gestalt in der Größenordnung von cm, im folgenden als „Pillen“ bezeichnet. Diese Pillen sind meist zusammengepreßt oder gesintert aus Pulvern, deren Einzelteilchen als „Körner“ bezeichnet werden (Größenordnung bis zu einigen 100  $\mu$ ). Ein solches Korn besteht nun entweder aus einem einzelnen kompakten Kriställchen oder – weitaus häufiger – aus einer mitunter sehr großen Anzahl von kleinen Kriställchen (Größenordnung bis herab zu 100 Å und darunter), die in ganz zufälliger Anordnung mehr oder weniger fest miteinander verwachsen oder verklebt sind. Ein Korn der letzteren Art nennt man ein „Sekundärteilchen“. Handelt es sich bei den Kriställchen um Mosaikkristalle, so kann man sie noch einmal unterteilen in die sog. Primärteilchen, einzelne kristallographisch ideal gebaute Bereiche, die gegeneinander leicht „verwackelt“ sind. Andernfalls ist das Kriställchen

selbst ein Primärteilchen. Diese Unterscheidung ist hier jedoch unwichtig, da die Kriställchen in sich immer kompakt sind<sup>5,6)</sup>.

Die Poren sind die beim Zusammenbacken der Kriställchen zum Korn bzw. der Körner zur Pille stehen gebliebenen Hohlräume. Sie bilden ein Netzwerk von untereinander verbundenen feinen Kanälen, die die ganze Pille durchziehen. Verhältnismäßig selten treten auch einseitig geschlossene Poren auf und noch seltener ringsum abgeschlossene Hohlräume. Nach der Entstehung ist es aber verständlich, daß größere Hohlräume oft nur durch enge blendenartige Öffnungen miteinander verbunden sind, so daß eine Schaum- oder Schwammstruktur entsteht<sup>3)</sup>.

Je nach der Größe der Teilchen sind die Radien der Poren (die man sich vereinfacht ideal zylinderförmig denken mag) verschieden. Man unterscheidet die Mikroporen ( $r \leq 1000$  Å) zwischen den Kriställchen und die Makroporen ( $r \geq 1000$  Å) zwischen größeren Teilchen, etwa den Körnern. Der Hauptanteil der inneren Oberfläche befindet sich in den Mikroporen, deren Radien bei vielen Kontakten in der Größenordnung von 10–200 Å liegen<sup>7)</sup>. In ihnen findet also im wesentlichen die chemische Reaktion statt, während die Makroporen mehr für den Stofftransport verantwortlich sind. Die Radien variieren je nach den Herstellungsbedingungen. Doch gruppieren sie sich bei einem bestimmten Kontakt für die einzelnen vorhandenen Porensysteme von Makro- und Mikroporen jeweils ziemlich eng um einen Mittelwert<sup>8,9)</sup>. Der allergrößte Teil des Porenvolumens liegt nach A. Wheeler<sup>7)</sup> bei den einzelnen Systemen in Poren, deren Radien um nicht mehr als 50% nach beiden Seiten vom Mittelwert abweichen. Mehr als drei voneinander getrennte Porensysteme sind bis jetzt nach Kenntnis des Verfassers in einheitlichen Substanzen nicht gefunden worden.

In den letzten 20 Jahren wurden Methoden entwickelt, die es ermöglichen, die Oberflächengröße, die Porengröße und die Radienverteilung mit einer, zwar nicht immer voll befriedigenden, doch meist ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen. Einen wesentlichen Anstoß dazu gab die Methode der Gasadsorption von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller<sup>10)</sup>, die einerseits zur Bestimmung der Oberflächengröße verwandt wird (BET-Methode), andererseits durch Auswertung der vollständigen Adsorptionsisothermen auch alle wichtigen Daten zur Bestimmung der Porenvolumina und -radien liefert. Wesentlich dabei ist, daß die Gase auf der Oberfläche rein physikalisch adsorbiert werden und daß die Bedingungen so gewählt werden, daß sie sich in der Nähe ihres Kondensationspunktes befinden. Am gebräuchlichsten ist die Adsorption von Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, weiter werden die Edelgase verwandt – auf die Vorteile von Krypton, besonders bei kleinen Oberflächen, haben R. A. W. Haul und E. R. Swart<sup>11)</sup> hingewiesen – weniger häufig auch Benzol, Butan und ähnliche.

Aus dem Anfangsteil der Isotherme erhält man nach der Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller<sup>10)</sup> zunächst die gesamte Oberflächengröße S. Weiter errechnet man aus der beim Sättigungsdruck des Gases insgesamt adsorbierten Menge das Volumen

<sup>5)</sup> R. Fricke: Handbuch der Katalyse, herausgeg. von G.-M. Schwab, Bd. IV, Wien 1943, S. 48, 71, 83.

<sup>6)</sup> K.-E. Zimens, ebenda S. 181.

<sup>7)</sup> A. Wheeler: Catalysis II, herausgeg. von P. H. Emmett, Reinhold Publ., New York 1955, S. 123.

<sup>8)</sup> Dubinin, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 9, 101 [1955].

<sup>9)</sup> A. Wheeler: Advances in Catalysis III, New York 1951, S. 250.

<sup>10)</sup> P. H. Emmett u. S. Brunauer, J. Amer. chem. Soc. 59, 310, 1553 [1937]. S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 [1938]. P. H. Emmett: Advances in Catalysis I, New York 1948, S. 65. P. H. Emmett: Catalysis I, herausgeg. von P. H. Emmett, Reinhold Publ., New York 1954, S. 31.

<sup>11)</sup> R. A. W. Haul u. E. R. Swart, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, [1957] im Druck; vgl. a. diese Ztschr. 68, 238 [1956].

<sup>2)</sup> G. D. Halsey jr., J. chem. Physics 17, 758 [1949].

<sup>3)</sup> E. Wicke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 774 [1956].

<sup>4)</sup> G. Damkoehler, ebenda 42, 846 [1936]; 43, 1, 8 [1937]; Der Chemie-Ingenieur, herausgeg. von A. Eucken und M. Jacob, Band III, 1. Teil, Leipzig 1937, S. 359.

V des in den Poren kondensierten Adsorbates. Unter der vereinfachenden Annahme ideal zylinderförmiger Poren und der Voraussetzung, daß praktisch die gesamte Oberfläche in den Poren lokalisiert ist, ergibt sich ein mittlerer Porenradius gemäß:

$$r_m = 2V/S \quad (3)$$

( $V = \pi r^2 l$ , wobei  $l$  = Porenlänge, und  $S = 2\pi rl$ , Eliminieren von  $l$  gibt (3)).  $r_m$  wird aber nur dann einigermaßen richtig, wenn es sich um Kontakte mit nur einem Porensystem handelt. Andernfalls ist es besser, die Verteilung der Porenradien mit Hilfe der Kapillarkondensation zu ermitteln<sup>12,13</sup>). In engen Poren wird das zu adsorbierende Gas schon bei einem Druck  $P$  kondensiert, der kleiner ist als der Sättigungsdampfdruck  $P_s$  einer ebenen ausgedehnten Flüssigkeitsoberfläche. Den Zusammenhang dieses Druckes mit dem Radius  $r$  der Oberflächenspannung  $\sigma$  und dem Molvolumen  $V$  in flüssigem Zustand ergibt die *Thomsonse* Gleichung:

$$-RT \ln \frac{P}{P_s} = 2\sigma V/r \quad (4)$$

Dies bedeutet: Bei einem bestimmten Gasdruck  $P$  sind alle Poren  $\leq r$  gefüllt, alle Poren  $\geq r$  noch leer. Aus dem zu  $P$  gehörenden Ordinatenwert der Adsorptionsisotherme, und zwar des Desorptionsastes läßt sich demnach die Summe der Volumina aller Poren  $\leq r$  errechnen und damit als Funktion von  $r$  darstellen als sogenannte Summen- oder Strukturkurve. Differenzieren nach  $r$  ergibt das zu einer bestimmten Größe von  $r$  gehörende Porenvolumen, also die Häufigkeit von Poren vom Radius  $r$ .

Solche Porenbestimmungen ergeben, daß in einem bestimmten Kontakt die Radien sich ziemlich eng um einen häufigsten Wert gruppieren. Die Verteilungskurve zeigt also ein ausgeprägtes, spitzes Maximum, häufig auch zwei oder, besonders bei Kohle, drei. Die Verteilung läßt sich, wie *A. Wheeler*<sup>13</sup>) an einer Reihe von Silica-Gelen zeigen konnte, eher durch eine *Gaußsche* als durch eine *Maxwellse* Verteilungsfunktion darstellen. Auf Korrekturen, z. B. weil beim Druck  $P$  auch schon Poren  $> r$  mit einer mehrere Molekellagen dicken Schicht bedeckt sind, soll hier nur hingewiesen werden<sup>8,13</sup>).

Für große Poren ist die Methode nicht mehr geeignet, weil in ihnen kaum noch eine Dampfdruckerniedrigung auftritt. Hier kann sie ergänzt werden durch die Quecksilber-Methode<sup>13,14</sup>), die wiederum für kleine Poren nicht mehr brauchbar ist. Quecksilber benetzt die meisten Festkörper nicht und läßt sich darum nur unter Druck in die Poren einpressen. Der zum jeweiligen Druck  $p$  gehörende Radius ergibt sich aus:

$$p = \frac{2\pi\sigma \cos \theta}{r} \quad (5)$$

( $\theta$  = Benetzungswinkel,  $\sigma$  = Oberflächenspannung des Hg). Man ermittelt, wieviel Hg bei einem bestimmten Druck in die Poren gepreßt werden kann und kann ebenfalls eine Verteilungskurve aufstellen.

Auf weitere Methoden zur Bestimmung der Porengröße aus elektrokinetischen Messungen, der Durchlässigkeit, Diffusionsmessungen usw. sei nur hingewiesen<sup>15</sup>), ebenso auf die Bestimmung der Primärteilchengröße<sup>16</sup>) durch Röntgen- oder Elektronenstrahlen, der Sekundärteilchengröße durch Sieben, Schlämmanalyse, Sedimentationsgeschwindigkeit und -gleichgewicht, *O. Hahns* Emaniermethode<sup>17</sup>) usw.

Besonders leistungsfähig ist natürlich das Elektronenmikroskop, das die Größe der Teilchen, im allgemeinen der Sekundärteilchen, direkt sichtbar macht, während die Porengröße und -form normalerweise wegen des geringen Durchdringungsvermögens der Elektronen unsichtbar bleibt. Hier bedeutet die aus der Biologie übernommene Arbeitsweise mit ultradünnen Schnitten einen nennenswerten Fortschritt. *L. Bachmann* und *E. Cremer*<sup>18</sup>) konnten an einem Magnesiumoxyd-Kontakt z. B. zwei Systeme von Poren sichtbar machen. Neben den kleineren, etwa von derselben Größenordnung wie die Kristalle, lassen sich auch noch größere Poren erkennen, die für den Stofftransport wichtig sein dürften.

## Diffusion und Reaktionsgeschwindigkeit

Durch die geschilderten Faktoren können nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Reaktionsordnung, die Aktivierungsenergie, die Selektivität und Vergiftungserscheinungen beeinflusst werden<sup>3, 9, 13, 19, 20-24</sup>). Die Theorie ist hier wieder einmal dem Experiment vorausgeeilt und erst in jüngerer Zeit ist es gelungen, die theoretischen Vorstellungen auch experimentell weitgehend zu bestätigen.

Wir betrachten zwei Grenzfälle:

Einmal sei der Katalysator sehr wenig aktiv, so daß die Molekeln sehr oft auf die Oberfläche stoßen müssen, bis sie reagieren. Sie haben darum Zeit, tief in die Poren einzudringen, ehe sie in die Endprodukte übergehen. Im stationären Zustand sind die Poren fast ausschließlich mit Substratmolekeln gefüllt (die Produkte wandern ja heraus), ohne daß deren Konzentration von außen nach innen merklich abnimmt. Der Katalysator benimmt sich, als wäre seine gesamte Oberfläche in Form einer großen, überall leicht zugänglichen Ebene vor dem Substrat ausgebreitet. Daß die Molekeln in Wirklichkeit erst in die Poren eindiffundieren müssen, hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit so gut wie keinen Einfluß.

Das andere Mal sei der Katalysator so aktiv, daß schon ganz wenige Stöße auf die Oberfläche zur Reaktion führen. Nur selten wird es einer Molekel gelingen, ohne zu reagieren, bis tief in die Poren einzudringen, es sei denn, sie kommt mit der Oberfläche gar nicht in Berührung. Im stationären Zustand ist das gesamte Poreninnere mit Reaktionsprodukten angefüllt. Die Reaktion findet praktisch nur noch an der Porenmundung statt. In diesem Fall wird nur ein ganz kleiner Teil der Katalysatoroberfläche ausgenutzt. Eine weitere Vergrößerung der Oberfläche würde hier keine Erhöhung der Geschwindigkeit mehr bringen.

Die gleiche Überlegung gilt, wenn man eine bestimmte Geschwindigkeit und Oberflächengröße voraussetzt und jetzt von einer ebenen Oberfläche zu immer engeren Poren übergeht. Die eigentliche Geschwindigkeitskonstante ist in engen Poren ebenso groß wie an einer leicht zugänglichen Oberfläche, nicht aber die Zahl der zur Oberfläche gelangenden Molekeln. Sobald der immer langsamer werdende Stofftransport in die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt oder gar langsamer wird als diese, tritt in den Poren sog. Porenverarmung auf, d. h., die Konzentration des Substrates sinkt in den Poren von außen nach innen erheblich ab.

<sup>18</sup>) *L. Bachmann* u. *E. Cremer*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 831 [1956].

<sup>19</sup>) *K.-E. Zimens*: Handbuch der Katalyse, Bd. IV, Wien 1943, S. 257 ff.

<sup>20</sup>) *E. W. Thiele*, Ind. Engng. Chem. 31, 916 [1939].

<sup>21</sup>) *I. B. Zeldowitsch*, Acta physicochim. URSS, 10, 583 [1939].

<sup>22</sup>) *E. Wicke*, diese Ztschr., Ausg. B 19, 57 [1947].

<sup>23</sup>) *E. Wicke* u. *R. Kallenbach*, Kolloid-Z. 97, 135 [1941].

<sup>24</sup>) *C. Wagner*, Z. physik. Chem. 193, 1 [1943].

<sup>12</sup>) *P. Kubelka*, Kolloid-Z. 55, 129 [1931]; 58, 189 [1932]. *G. F. Hüttig*, Z. anorg. allg. Chem. 237, 224 [1938]; *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 44, 573 [1938]. *E. Wicke*, Kolloid-Z. 86, 166 [1939]; *K.-E. Zimens*: Handbuch der Katalyse, Bd. IV, Wien 1943, S. 167 ff.; *C. G. Shull*, J. Amer. chem. Soc. 70, 1405 [1948]; *E. P. Barrett*, *L. G. Joyner* u. *P. P. Halenda*, ebenda 73, 373 [1951].

<sup>13</sup>) *A. Wheeler*, Catalysis II, New York 1955, S. 105.

<sup>14</sup>) *H. L. Ritter* u. *L. C. Drake*, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 17, 787 [1945].

<sup>15</sup>) *K.-E. Zimens*: Handbuch der Katalyse, Bd. IV, Wien 1943, S. 174.

<sup>16</sup>) *R. Fricke*, ebenda S. 48 ff.

<sup>17</sup>) *O. Hahn* u. *O. Müller*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 29, 189 [1923]; *O. Hahn*, Naturwissenschaften 17, 295 [1929].

Unsere Frage ist nun, bei welchem Verhältnis von Transport- zu Reaktionsgeschwindigkeit dies merklich wird bzw. wie die Konzentrationsverteilung in der Kontaktmasse während der Reaktion ist. Denn daraus ergibt sich ja, in welchem Maße die Porenverarmung bereits eingetreten ist.

Wir denken uns als einfachsten Fall einen Zylinder vom Querschnitt 1 cm<sup>2</sup> aus der Katalysatormasse, der nur an den beiden Stirnflächen für das Substrat zugänglich ist, etwa ein mit dem Katalysator vollgestopft Glasrohr, an dessen beiden offenen Enden die gleiche, konstante Konzentration  $c_0$  herrscht (Bild 1) und betrachten eine Reaktion erster Ordnung ohne Änderung der

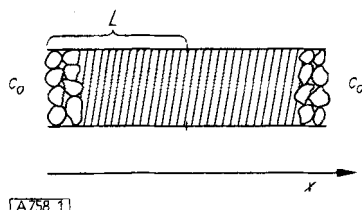


Bild 1  
Schema für die Konzentrationsverteilung in einem Rohr.  
(L = halbe Länge des Rohres)

Molzähl, eine sogenannte raumbeständige Reaktion. Im stationären Zustand diffundiert durch die Stirnflächen des Zylinders ebensoviel an Ausgangssubstanz in das Rohr hinein wie drinnen umgesetzt wird. Dasselbe gilt natürlich auch für jedes Volumenelement innerhalb des Zylinders. Dies führt auf eine Differentialgleichung<sup>7,13,26,28</sup>, von der wir nur das Resultat näher betrachten wollen, das die Konzentration  $c$  entlang der  $x$ -Richtung (Bild 1) darstellt:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\cosh [\varphi (1-x/L)]}{\cosh \varphi} \quad (6)$$

Die wichtigste Größe dieses Ausdrucks ist die sog. Katalysatorkennzahl  $\varphi = L\sqrt{k/D}$ , mit  $k$  als der wahren Geschwindigkeitskonstanten (d. h. derjenigen, die man messen müßte, wenn die Konzentration im ganzen Katalysator  $c_0$  wäre) und  $D$  als dem wirklichen, effektiven Diffusionskoeffizienten. Fassen wir nun die Konzentration in der Mitte des Rohres (für  $x = L$ ,  $L =$  halbe Rohrlänge) näher ins Auge, so wird der Zähler der rechten Seite von Gleichung (6) wegen  $\cosh 0 = 1$  immer den Wert 1 haben, und wir sehen, wenn wir der Einfachheit halber noch  $L = 1$  setzen, daß allein das Verhältnis  $k/D$  für die Konzentration dort maßgebend ist. Ist dies z. B.  $1/10$ , so ist die Konzentration dort nur um etwa 5 % kleiner als im Gasraum. Es tritt noch keine wesentliche Hemmung durch die Diffusion auf. Für  $k/D = 1$ , wenn also wahre Geschwindigkeitskonstante und Diffusionskoeffizient gleich groß sind, beträgt die Konzentration dort aber nur noch  $2/3 c_0$  und für  $k/D = 9$  ist sie gerade noch etwa  $1/10 c_0$ . Wir können sagen, solange der Diffusionskoeffizient etwa eine Größenordnung über der wahren Geschwindigkeitskonstanten bleibt, tritt im Innern des Rohres keine ins Gewicht fallende Konzentrationsverarmung auf. Da auch in der Technik kaum Strecken von mehr als 1 cm durch Diffusion zu durchwandern sind, gilt dies in voller Allgemeinheit und stellt einen ungünstigsten Grenzfall dar.

Der Diffusionskoeffizient setzt sich in theoretisch nur schwer abschätzbarer Weise aus je einem Anteil für die Raumdifffusion, die Knudsen-Diffusion und die Oberflächenwanderung zusammen und wird am besten experimentell bestimmt, etwa nach einer Methode von E. Wicke<sup>22</sup>.

In jeder der beiden Zylinderhälften wird ebensoviel umgesetzt wie durch die Stirnflächen hineindiffundiert. Die hineindiffundierende Menge ergibt sich aus der ersten Fickschen Diffusionsgleichung, wobei das in diese eingehende Konzentrationsgefälle für die Stirnfläche, d. h. für  $x = 0$ , aus Gleichung (6) zu errechnen ist. Zur Umrechnung der hineindiffundierten Menge auf die Konzentration wird durch das Volumen einer Zylinderhälfte dividiert. Nochmalige Division durch die Konzentration  $c_0$  ergibt die meßbare, experimentelle Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{kD}}{L} \tanh \varphi \quad (7)$$

Dividiert man diesen Wert durch die wahre Geschwindigkeitskonstante (die man im Falle sehr rascher Diffusion messen müßte), so erhält man die wichtige Größe

$$\eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} = \frac{k_{\text{exp}}}{k} \quad (8)$$

<sup>25</sup> E. Wicke u. E. Brötz, Chemie-Ing.-Techn. 21, 219 [1949].

<sup>26</sup> K.-E. Zimens: Handbuch der Katalyse, Bd. IV, Wien 1943, S. 257 ff.

die als Nutzungsgrad bezeichnet wird, weil der Kontakt sich benimmt, als würde nur der Bruchteil  $\eta$  seiner Oberfläche, dieser aber voll ausgenützt, oder auch als relative Eindringtiefe, weil es so aussieht, als würde das Substrat nur bis zum Bruchteil  $\eta$  in die Poren eindringen.

Auch  $\eta$  hängt bei gegebenem  $L$  nur vom Verhältnis  $k/D$  ab. Für die obigen Werte von  $k/D = 1/10$ , 1 oder 9 und  $L = 1$  ergeben sich  $\eta$ -Werte von 0,97, 0,76 und 0,33. Für Werte von  $\varphi \geq 3$  kann man allgemein  $\eta = 1/\varphi$  setzen, weil  $\tanh \varphi$  dann praktisch immer 1 ist.

Hieraus ergeben sich für das Gebiet merklichen Diffusionseinflusses, etwa für  $\varphi \geq 0,3$ , einige wichtige Folgerungen:

1. Alle Faktoren, die die Diffusion erschweren, vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit. Dazu gehören z. B. Fremdgase, deren hemmender Einfluß darauf allein beruhen kann. Es braucht sich dabei also keineswegs um eine Adsorptionshemmung in der Oberfläche zu handeln.

2. Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante ist nicht mehr unabhängig vom Druck. Sofern es sich um normale Gasdiffusion im Raum handelt (ohne Knudsen-Diffusion oder Oberflächenwanderung), ist nämlich  $D$  proportional  $1/p$  und damit  $k_{\text{exp}}$  prop.  $\sqrt{1/p}$ .

3. Die experimentelle Aktivierungsenergie wird kleiner als die zu  $k$  gehörende und ist, wenn man von der kleinen Aktivierungsenergie der Diffusion absieht, für  $\varphi \gtrsim 3$ ,  $\eta \lesssim 1/3$  etwa gerade auf den halben Wert abgesunken, weil ja  $k$  jetzt unter der Wurzel auftritt.

Alle diese von der Theorie geforderten Effekte konnten auch experimentell bestätigt werden. Der verzögernde Einfluß von Fremdgasen wurde schon von Schwab und Zorn<sup>27</sup> bei der Hydrierung von Äthylen an Nickel-Skelett-kontakten gefunden, ebenso das Absinken der Aktivierungsenergie. Das erste Beispiel für das Absinken der Aktivierungsenergie bis auf die Hälfte brachten E. Wicke und W. Broetz<sup>3,25</sup> für den Methanol-Zerfall an einer Schicht von feinkörnigem ZnO von 2,8 cm Tiefe. Neuerdings konnte ein ähnliches Beispiel auch von G.-M. Schwab und F. Manhard<sup>28</sup> für die Dehydrierung und Dehydratisierung von Alkohol beigebracht werden. G. Rienäcker und G. Horn<sup>29</sup> zeigten die Porenverarmung beim Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  an unter verschiedenen Drucken gepreßten Pillen von CuO. Während bei kleinen Geschwindigkeiten (geringe Belastung bei niedrigerer Temperatur) für alle Preßdrucke  $\eta \approx 1$  gesetzt werden kann, nimmt es mit zunehmender Geschwindigkeit (bei höherer Temperatur und damit höherer Belastung) mit steigendem Preßdruck laufend ab. Bei tiefen Temperaturen bleibt nämlich die Geschwindigkeit pro Flächeneinheit unabhängig vom Preßdruck, bei höheren Temperaturen nimmt sie mit steigendem Preßdruck ab. In der gleichen Richtung sinkt auch die Aktivierungsenergie ab.

Bookhoven und Hoogschagen<sup>30</sup> beobachten bei der Ammoniak-Synthese und der Wassergas-Reaktion, daß die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit mit steigendem Umsatz geringer wird. C. Peters und R. Krabetz<sup>30a</sup> finden bei der Ammoniak-Synthese Abweichungen von der von M. Temkin und W. Pyschew angegebenen Umsatzgleichung, die sie auf Diffusionswiderstände in den Katalysatorpillen zurückführen können. Die Temperaturabhängigkeit bleibt nicht über den ganzen untersuchten Bereich konstant und ist bei kleinen Katalysatorpillen größer als bei großen. Alle diese gemessenen Werte der

<sup>27</sup> G.-M. Schwab u. H. Zorn, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 169 [1936].

<sup>28</sup> G.-M. Schwab u. F. Manhard, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

<sup>29</sup> G. Rienäcker u. G. Horn, ebenda 60, 828 [1956].

<sup>30</sup> C. Bookhoven u. W. Hoogschagen, J. chem. Physics 21, 159 [1953].

<sup>30a</sup> C. Peters u. R. Krabetz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 859 [1956].

Aktivierungsenergie lassen sich aber auf einen einheitlichen Wert bringen, wenn man die Veränderung des Nutzungsgrades  $\eta$  berücksichtigt. Mit dem Effekt der Porenverarmung ist also durchaus auch im Laboratorium zu rechnen, wenn er auch, wie C. Wagner<sup>24)</sup> zu zeigen versucht, nicht gerade alltäglich sein dürfte.

Wird die Belastung des Kontakts nach dem Absinken der Aktivierungsenergie auf die Hälfte noch weiter erhöht, dann ist es nach D. W. van Krevelen<sup>31)</sup> denkbar, daß die Reaktion im stationären Zustand praktisch ausschließlich an der äußeren Oberfläche des Kontakts abläuft, während die Poren vollständig mit Reaktionsprodukten angefüllt sind. Sofern hier noch nicht die Diffusion durch die Grenzschicht an der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend wird, sollte man über einen gewissen Temperaturbereich hinweg wieder die volle Aktivierungsenergie messen, bevor sie schließlich auf die verschwindende Aktivierungsenergie der Diffusion durch die Grenzschicht oder im Gasraum absinkt. Bis jetzt scheinen aber noch keine Messungen zu existieren, die alle diese Gebiete überdecken. Eine Reaktion, bei der man sich im Gebiet höchster Belastung befindet, ist vermutlich die  $\text{NH}_3$ -Oxydation, bei der ja kaum ein Temperaturkoeffizient gemessen wird. Theoretisch wurden solche Reaktionen von L. Andrussov<sup>32)</sup> behandelt.

Zu erwähnen bleibt noch der Einfluß der Porenstruktur auf die Reaktionsordnung, die Selektivität und auf Vergiftungserscheinungen. Schon E. W. Thiele<sup>20)</sup> hat gezeigt, daß im Gebiet der Porenverarmung aus der Ordnung  $n$  die Ordnung  $\frac{n+1}{2}$  wird. Nur die erste Ordnung bleibt also unverändert. Aus der Ordnung null wird  $\frac{1}{2}$ , aus 2 wird  $\frac{3}{2}$  usw.

Um gleiche Geschwindigkeiten zu erreichen, braucht jeweils die Reaktion höherer Ordnung die größere Eindringtiefe. Dies rührt einfach daher, daß höhere Ordnung eine höhere Potenz der Konzentration in der Geschwindigkeitsgleichung bedeutet. Sinkt nun z. B. die Konzentration auf die Hälfte, so ist das Quadrat der Konzentration schon auf den vierten Teil abgesunken. Waren die beiden Geschwindigkeiten bei der vollen Konzentration gleich, so ist bei der halben Konzentration die Reaktion erster Ordnung gerade doppelt so schnell wie die Reaktion zweiter Ordnung. Durch kleine Poren verbessert sich also die Selektivität zugunsten der niedrigeren Ordnung<sup>3, 13)</sup>.

Handelt es sich um Reaktionen gleicher Ordnung, so tritt mit abnehmendem Nutzungsgrad immer eine Verminderung der Selektivität ein. Denn mit abnehmendem  $\eta$  werden die Geschwindigkeitskonstanten proportional der Quadratwurzel der für  $\eta = 1$  gemessenen. Betrachten wir nun den Quotienten größere durch kleinere Geschwindigkeitskonstante als Maß für die Selektivität, so sehen wir, daß auch diese für kleiner werdendes  $\eta$  schließlich auf die Wurzel des ursprünglichen Wertes absinkt (sofern die Diffusionskoeffizienten gleich sind)<sup>13)</sup>.

Bei der Giftwirkung sind zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder das Gift ist gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilt (Fall 1), oder es ist ausschließlich an den Porenöffnungen adsorbiert (Fall 2). Für  $\eta = 1$  wird in beiden Fällen ein der Giftmenge proportionaler Anteil der Oberfläche blockiert. Die Geschwindigkeit sinkt linear mit der Giftmenge ab. Für  $\eta < 1$  sollte im ersten Fall die Wirksamkeit weniger absinken, als dem vergifteten Bruch-

teil der Oberfläche entspricht, weil die wahre Geschwindigkeitskonstante, die linear mit der Giftmenge abnehmen möge, unter der Wurzel steht.

Im zweiten Fall nimmt die Geschwindigkeit für  $\eta < 1$  schon bei kleinen Giftmengen sehr stark ab, denn jetzt fällt ja gerade der leicht zugängliche Teil der Oberfläche aus. Je kleiner  $\eta$ , umso steiler der anfängliche Abfall. Diese Möglichkeiten sind in Bild 2 rein schematisch zusammengestellt. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die

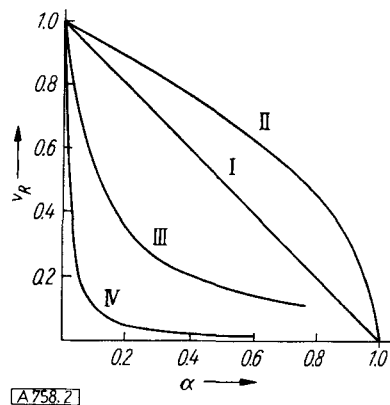


Bild 2

Typische Vergiftungskurven (nach Wheeler).  $\alpha$  = vergifteter Bruchteil der Oberfläche,  $v_R$  = Rest-Aktivität in Bruchteilen der an der nicht vergifteten Oberfläche gemessenen Aktivität. I Gift beliebig verteilt,  $\eta = 1$ ; II Gift gleichmäßig verteilt,  $\eta < 1$ ; III Gift bevorzugt an der Porenöffnung,  $\eta < 1$ ; IV Gift bevorzugt an der Porenöffnung,  $\eta \ll 1$ .

Kurven III und IV, zu denen leider noch entsprechende Experimente fehlen. Denn man ist ja gewohnt, solche Vergiftungskurven in der Sprache der „aktiven Zentren“ zu erklären, davon ausgehend, daß die aktivsten dieser Zentren zuerst vergiftet würden und darum der Abfall der Kurven am Anfang besonders steil sein müsse<sup>13)</sup>.

## Adsorption

### Zur Kennzeichnung

Um den Kontakt die Adsorption zu kennzeichnen, muß mindestens die Oberfläche ausgemessen werden. Diese ist jedoch nur eine mehr äußerliche Kennzeichnung, und man benötigt zur Beurteilung des Zustandes auf der Oberfläche die Kenntnis zahlreicher weiterer Eigenschaften, wie analytische Zusammensetzung, Gitterstruktur (besonders an der Oberfläche), Unregelmäßigkeiten im Gitter, Fremdatome, Abweichungen von der Stöchiometrie, besonders im Zusammenhang mit der elektronischen Fehlordnung, weiter Elektronenaustrittsarbeit, elektrische Leitfähigkeit, Kontaktpotential, magnetisches Moment, Akkomodationskoeffizient usw. Denn die Vorstellungen, die wir uns von einem katalytischen Vorgang machen, sind zumindest in ihren Einzelheiten häufig noch offen. Die Sicherheit der Aussage wird jedoch wesentlich erhöht, wenn sie sich nicht bloß auf Kinetikmessungen stützt, sondern wenn sich auch die genannten, nicht eigentlich katalytischen Befunde ohne Widerspruch in das Bild einfügen lassen.

Es ist nicht möglich, alle Methoden zur Bestimmung dieser Eigenschaften im einzelnen zu beschreiben. Hingewiesen sei auf eine neue Methode von H.-J. Engell<sup>33)</sup> zur Bestimmung kleiner Abweichungen von der Stöchiometrie, die besonders im Hinblick auf Halbleiter als Katalysatoren wichtig ist. Beim Auflösen z. B. von ZnO in Säure entladen die quasifreien Elektronen der überschüssigen Zn-Atome eine entsprechende Zahl von

<sup>31)</sup> D. W. van Krevelen, Chem. Weekblad 47, 427 [1951].

<sup>32)</sup> L. Andrussov, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 55, 428 [1951]; diese Ztschr. 63, 21, 350 [1951]; Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 78, 45, 50, 981 [1951].

<sup>33)</sup> H.-J. Engell, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 905 [1956].

H<sup>+</sup>-Ionen. (Chemisch einfacher kann man auch sagen: Die in ZnO immer vorhandenen überschüssigen Zn-Atome, die nicht als Zn<sup>2+</sup>, sondern „atomar“ vorliegen, benehmen sich beim Auflösen wie metallisches Zn und entwickeln Wasserstoff.) Bildet man nun das aufzulösende ZnO als Elektrode aus und führt die Elektronen durch geeignete Polarisation an eine Gegenelektrode ab, von der aus sie dann auf die H<sup>+</sup> übergehen können, so ist die Stromstärke zwischen den Elektroden ein direktes Maß für die Konzentration an quasifreien Elektronen. Man braucht nur noch die zum jeweiligen Stromfluß gehörende Auflösungsgeschwindigkeit des ZnO zu bestimmen.

#### Physikalische Adsorption, aktivierte Adsorption, Chemisorption

Je nach der Stärke der bindenden Kräfte und nach der Geschwindigkeit des Vorgangs kann man verschiedene Typen der Adsorption unterscheiden. Bei rein *van der Waalsschen* Kräften spricht man von physikalischer Adsorption. Diese liegt vor bei der Adsorption von indifferenten Molekeln, wie etwa den Edelgasen, an allen Oberflächen, im wesentlichen auch bei der Adsorption von Stickstoff bei tiefen Temperaturen (BET-Methode), wahrscheinlich auch bei der Adsorption von gesättigten Kohlenwasserstoffen oder auch von Benzol an Oxyden. Ob Stickstoff an Metallen bei tiefen Temperaturen wirklich immer nur physikalisch adsorbiert wird, ist schon angezweifelt worden<sup>34, 35)</sup>.

Die Bindung an die Oberfläche ist nur relativ schwach, die Adsorptionswärmen in der Größenordnung der jeweiligen Verdampfungswärmen. Abgesehen von Diffusionshemmungen in den Poren verläuft der Prozeß schnell und ohne Aktivierungsenergie. Diese Art der Adsorption ist für die Katalyse nur insofern wichtig, als etwa physikalisch adsorbierte Molekeln mit chemisch adsorbierten reagieren können<sup>36, 37)</sup>. Zum eigentlichen Aktivierungsvorgang trägt sie aber nicht bei.

Man hatte schon frühzeitig beobachtet, daß es neben dieser beliebig rasch verlaufenden Adsorption auch noch einen Typ gibt, der bei tiefer Temperatur so langsam verläuft, daß eine Adsorption gar nicht mehr feststellbar ist, mit steigender Temperatur aber schneller wird\*), ein allgemeines Kennzeichen eines Prozesses mit merklicher Aktivierungsenergie. *H. S. Taylor*<sup>38)</sup> zog daraus den richtigen Schluß, daß es sich hier um eine Art chemischer Bindung der Molekel an die Oberfläche, also einem chemischen Vorgang, handeln müsse. Er nannte diesen Typ „aktivierte Adsorption“<sup>39)</sup>. Man fand ihn bei der Adsorption von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, (gesättigten und ungesättigten) Kohlenwasserstoffen u. a. an Übergangsmetallen, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Molybdänoxid usw., also gerade an den katalytisch wirksamen Metallen und Oxyden. Somit schien dieser Typ der Adsorption für die katalytische Wirksamkeit dieser Stoffe verantwortlich zu sein. Das Wort „aktiviert“ bringt also einerseits die für den Vorgang nötige Aktivierungsenergie zum Ausdruck, andererseits die Tatsache, daß die Molekel spezifisch für den katalytischen Vorgang aktiviert wird. Im Gegensatz zur physikalischen Adsorp-

tion können die Adsorptionswärmen hier die Größenordnung von chemischen Reaktionswärmen erreichen, manchmal über 100 kcal/Mol (es sind immer die ersten differentiellen Adsorptionswärmen gemeint).

Durch die weitere Entwicklung, vor allem in den angelsächsischen Ländern, wurden diese Auffassungen sehr verfeinert. Die aktivierte Adsorption erscheint als Sonderfall einer allgemeineren Erscheinung, die in der englischen Literatur allgemein als Chemisorption bezeichnet wird, womit eben wieder die Herstellung einer normalen chemischen Bindung zum Ausdruck gebracht werden soll.

Sie unterscheidet sich von der aktivierten Adsorption dadurch, daß der Vorgang auch schon bei der Temperatur der flüssigen Luft unmeßbar schnell verlaufen kann. Voraussetzung ist allerdings, daß die Oberfläche weitgehend frei ist von Verunreinigungen. Man erreicht solch hohe Reinheitsgrade nur sehr schwer mit Pulvern, besser mit Drähten, die durch Glühen bei hoher Temperatur im Vakuum von allen anhaftenden Verunreinigungen befreit werden können oder mit aufgedampften Schichten. Die ersten derartigen Befunde von *W. Frankenburger* und *A. Hodler*<sup>40)</sup> und besonders von *J. K. Roberts*<sup>41)</sup> konnten in der Folgezeit von vielen Stellen bestätigt werden<sup>34, 36, 42, 43, 44)</sup>, so daß heute kein Zweifel mehr darüber besteht, daß alle einfachen Gase wie H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, Olefine, teilweise auch Paraffine usw. an praktisch allen Übergangsmetallen schon bei tiefer Temperatur mit großer Geschwindigkeit, also ohne erhebliche Aktivierungsenergie, adsorbiert werden können.

So finden auch jetzt wieder *G. Rienäcker* und *N. Hansen*<sup>45)</sup> sowie *R. Suhrmann* und *G. Wedler*<sup>46)</sup>, daß Ameisensäure an aufgedampften Nickel-Filmen ohne Verzögerung adsorbiert wird: Dasselbe ergibt sich für die Adsorption von Wasserstoff an Nickel nochmals aus den Messungen von *J. J. Broeder*, *L. L. van Reijen*, *W. M. H. Sachtlér* und *G. C. A. Schuit*<sup>48)</sup>.

Das bedeutet zwar keineswegs, daß es die (langsame) aktivierte Adsorption gar nicht gibt, *O. Beeck*<sup>34, 35)</sup> fand sie für N<sub>2</sub> an Fe, *T. Kwan*<sup>44, 49)</sup> für die Adsorption von Wasserstoff an Cu, Ag, Au (alles Metalle mit aufgefüllter d-Schale), ebenso scheint sie für H<sub>2</sub> an Oxyden zu existieren<sup>50)</sup>. In den meisten Fällen dürfte es sich aber um Verdrängung von Verunreinigungen oder um Aufnahme ins Innere des Katalysators gehandelt haben. Auch alle Arbeiten, bei denen Adsorptions- und Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig voneinander gemessen wurden und die Adsorptionsgeschwindigkeit kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wurde, sind unter diesem Aspekt zu betrachten. Vielleicht wird durch die Substrate zunächst die Oberfläche gereinigt und die Chemisorption verläuft dann sehr rasch, während bei der unabhängigen Adsorptionsmessung die Geschwindigkeit der Reinigung gemessen wurde, oder die Reaktion geht in der Hauptsache an den von Verunreinigungen freien Stellen vor sich, an denen die Adsorption ebenfalls rasch verläuft.

Es leuchtet ein, daß die Chemisorption nie weiter geht als bis zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht.

<sup>34)</sup> *O. Beeck*: Advances in Catalysis, II, New York 1950, S. 151.

<sup>35)</sup> *O. Beeck*, *W. A. Cole* u. *A. Wheeler*, Discuss. Faraday Soc. 8, 314 [1950].

<sup>36)</sup> *D. D. Eley*: Advances in Catalysis I, New York 1948, S. 157.

<sup>37)</sup> *D. D. Eley*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 797 [1956].

\*) Dies sieht so aus, als würde die adsorbierte Menge mit steigender Temperatur zunehmen. In Wirklichkeit ist natürlich bei tiefen Temperaturen das Gleichgewicht nicht erreicht worden.

<sup>38)</sup> *H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. 53, 578 [1931]; Trans. Faraday Soc. 28, 137 [1932].

<sup>39)</sup> *W. Hunsmann*: Handbuch der Katalyse, Bd. IV, Wien 1943, S. 405.

<sup>40)</sup> *W. Frankenburger* u. *A. Hodler*, Naturwissenschaften 23, 609 [1935].

<sup>41)</sup> *J. K. Roberts*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 152, 445 [1935]; Some Problems in Adsorption, London 1939.

<sup>42)</sup> *E. K. Rideal* u. *B. M. W. Trapnell*, Discuss. Faraday Soc. 8, 114 [1950].

<sup>43)</sup> *A. Eucken*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 53, 285 [1949]; 54, 108 [1950]; Naturwissenschaften 36, 48, 74 [1949]; Discuss. Faraday Soc. 8, 128 [1950].

<sup>44)</sup> *T. Kwan*, Advances in Catalysis, VI, New York 1954, S. 67.

<sup>45)</sup> *G. Rienäcker* u. *N. Hansen*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 387 [1956].

<sup>46)</sup> *R. Suhrmann* u. *G. Wedler*, ebenda 60, 892 [1956].

<sup>48)</sup> *J. J. Broeder*, *L. L. van Reijen*, *W. M. H. Sachtlér* u. *G. C. A. Schuit*, ebenda 60, 838 [1956].

<sup>49)</sup> *T. Kwan*, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 7, 95 [1949].

<sup>50)</sup> *H. S. Taylor*: Advances in Catalysis I, New York 1948, S. 1.

Diese aber ist wegen der hohen Adsorptionswärmen bei Zimmertemperatur schon bei sehr kleinen Drucken (Größenordnung  $10^{-3}$  Torr) fast vollständig. In allen Fällen nehmen die Adsorptionswärmen mit zunehmender Bedeckung ab.

Die Reaktionen, bei denen die Adsorption die Geschwindigkeit bestimmt, sollten also relativ selten sein. Ein bekanntes Beispiel ist die  $\text{NH}_3$ -Synthese, bei der die Ursache dafür in der außergewöhnlich hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffs ( $> 200$  kcal/Mol) zu suchen ist. Die von *M. Temkin* und *W. Pyschew*<sup>51)</sup> abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung basiert darauf, daß die Adsorption des Stickstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei. Ihre weitgehende Richtigkeit zeigten erneut Untersuchungen von *G.-M. Schwab* und *R. Krabetz*<sup>52)</sup>. Analog ist bei der  $\text{NH}_3$ -Zersetzung die Desorption des Stickstoffs geschwindigkeitsbestimmend.

#### Zustand der chemisorbierten Molekeln auf der Oberfläche und Art der chemischen Bindung

Man ist sich heute wohl allgemein darüber einig, daß die einfachen Gase  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  auf der Oberfläche ganz oder wenigstens teilweise dissoziieren. Bei  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  darf man in der Regel mit vollständiger Dissoziation rechnen. Dies folgt schon aus den hohen Chemisorptionswärmen. Es ist wegen der Einwertigkeit des Wasserstoffs undenkbar, daß die gesamte Molekel eine Adsorptionsverbindung eingeht, die mit einer Wärmetönung von 30–40 kcal/Mol verknüpft ist, wie man sie z. B. für die Chemisorption von  $\text{H}_2$  an Ni findet.

*D. D. Eley*<sup>53)</sup> hat anhand der *Paulingschen* Gleichung<sup>54)</sup> für die Energie kovalenter Bindungen die Adsorptionswärmen von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Äthylen an einer Reihe von katalytisch wirksamen Metallen errechnet. Die Resultate stimmen angesichts der gemachten Vereinfachungen recht gut mit experimentellen Werten überein und sprechen ebenfalls für die Dissoziation von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sowie für mindestens teilweise Dissoziation von  $\text{N}_2$ . Für Äthylen, das Schulbeispiel für alle Olefine, ergibt sich die schon von *I. Horiuti* und *M. Polanyi*<sup>55)</sup> angenommene „assoziative Adsorption“



als wahrscheinlich. Die Doppelbindung wird aufgerichtet, so daß Äthylen nachher an zwei nebeneinander liegende Metallatome (Me) gebunden ist.

Der Wunsch der Katalytiker, die Spektren chemisorbierter Molekeln zu untersuchen, schien wegen der geringen Anzahl der Molekeln auf der Oberfläche und der starken Absorption und Streuung des Lichtes im Katalysator ziemlich aussichtslos. In den letzten Jahren ist es aber tatsächlich in USA gelungen, auch dieser Schwierigkeit Herr zu werden. *R. P. Eischens*<sup>56)</sup> berichtet über solche Untersuchungen: Ein IR-Strahl wird durch eine dünne Schicht eines auf einem Träger aufgetragenen Katalysators geschickt, auf dem die zu untersuchenden Molekeln adsorbiert sind und die Zusammensetzung des durchgegangenen Lichtes untersucht. Die Kontaktprobe selbst ist auf einer polierten Platte aus NaCl oder  $\text{CaF}_2$  aufgebracht<sup>57)</sup>. Um eine genügende Durchlässigkeit der Schicht

zu erreichen, müssen die Teilchen des Trägermaterials (und natürlich auch des Katalysators) klein sein ( $\leq 0,2 \mu$ ) im Vergleich zur Wellenlänge des benutzten Lichtes, weil dadurch die Streuung auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird. Verwendet wird besonders ein als Cab-o-sil bezeichnetes Präparat, bestehend aus nichtporösen, kugelförmigen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen von etwa 150 Å Durchmesser.

Da der Mechanismus der Äthylen-Hydrierung bis heute noch umstritten ist<sup>58)</sup>, so ist jeder Beitrag zu diesem Problem wichtig. Die Frequenz der C—H-Schwingung im adsorbierten Zustand entspricht nun eher der Frequenz eines gesättigten Kohlenwasserstoffs als der eines Olefins, was wiederum die oben angegebene assoziative Adsorption des Äthylens unter Aufrichtung der Doppelbindung bestätigt. Zugabe von Wasserstoff führt zu einer Bandenverschiebung, die dem halbhydrierten Zustand  $\text{Me}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  zugeschrieben werden muß. Dieser halbhydrierte Zustand spielt bei einigen der aufgestellten Mechanismen eine ziemlich große Rolle<sup>59, 60)</sup>. Andererseits konnte aber auch gezeigt werden, daß sich ein freilich leicht hydrierbares Oberflächen-Carbid bilden kann, wenn man Äthylen auf eine Wasserstoff-freie Nickeloberfläche treten läßt, ein Befund, der wieder eher mit dem von *O. Beek*<sup>61)</sup> aufgestellten Mechanismus in Einklang zu bringen wäre.

Für CO lassen sich zwei Bindungsmöglichkeiten bei der Chemisorption denken: 1. eine lineare Struktur  $\text{Me}-\text{C}\equiv\text{O}$



und 2. eine sog. Brückenstruktur, bei der CO an

zwei nebeneinander liegende Atome gebunden ist. Nur im zweiten Fall sollten die Wellenlängen der CO-Banden durch die Adsorption beeinflusst werden. Beim Zugeben steigender Mengen CO zu Palladium zeigen sich nacheinander Banden bei 5,45  $\mu$ , 5,3  $\mu$ , 4,85  $\mu$  und 5,2  $\mu$ . Die Banden über 5  $\mu$  werden der Brückenstruktur zugeordnet, die bei noch geringer Bedeckung als erste auftritt. Mit zunehmender Auffüllung tritt auch die Bande der linearen Struktur (4,85  $\mu$ ) immer stärker in Erscheinung, da mit zunehmender Bedeckung immer seltener zwei noch freie nebeneinander liegende Oberflächen-Atome gefunden werden können, so daß eine Brückenstruktur gar nicht mehr immer möglich ist. Im Gegensatz zu Palladium wird CO an Platin fast nur nach der linearen Struktur chemisorbiert, ebenso an einer äquimolekularen Legierung aus Pd und Pt. Welche Struktur auftritt, hängt also nicht allein von der Geometrie, sondern auch von der chemischen Eigenart des Adsorbens ab.

Für  $\text{CO}_2$  auf Ni ergibt sich ein Adsorptionskomplex der Form  $\text{Ni}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ , auf NiO entsteht dagegen ein  $\text{CO}_3$ -Komplex  $\text{Ni}-\text{O}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$

Auf solche  $\text{CO}_3$ -Komplexe an der Oberfläche von NiO und CuO haben auch *R. M. Dell* und *F. S. Stone*<sup>62)</sup> bei der Adsorption von CO auf Grund von Messungen der Adsorptionswärmen geschlossen.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus des katalytischen Geschehens zu erhalten, ist es nötig, Genaueres über die chemische Bindung an die Oberfläche

<sup>51)</sup> *M. Temkin* u. *W. Pyschew*, J. physik. Chem. URSS 13, 851 [1939]; Acta physicochim. URSS. 12, 327 [1940].

<sup>52)</sup> *G.-M. Schwab* u. *R. Krabetz*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 855 [1956].

<sup>53)</sup> *D. D. Eley*, Discuss. Faraday Soc. 8, 34 [1950].

<sup>54)</sup> *L. Pauling*: The Nature of the Chemical Bond, sec. edit., Oxford University Press, London, S. 60.

<sup>55)</sup> *I. Horiuti* u. *M. Polanyi*, Trans. Faraday Soc. 30, 1164 [1934].

<sup>56)</sup> *R. P. Eischens*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 782 [1956].

<sup>57)</sup> Eine Beschreibung einer solchen Anordnung bei *R. P. Eischens*, *S. A. Francis* u. *W. A. Pliskin*, J. physik. Chem. 60, 194 [1956].

<sup>58)</sup> *G.-M. Schwab*, *H. Noller* u. *J. Block*: Handbuch der Katalyse, Bd. V, S. 246, im Druck.

<sup>59)</sup> *G. H. Twigg*, Discuss. Faraday Soc. 8, 152 [1950].

<sup>60)</sup> *K. J. Laidler*: Catalysis I, New York 1954, S. 219 ff.; *M. C. Markham*, *M. C. Wall* u. *K. J. Laidler*, J. chem. Physics 20, 1331 [1952]; 21, 949 [1953].

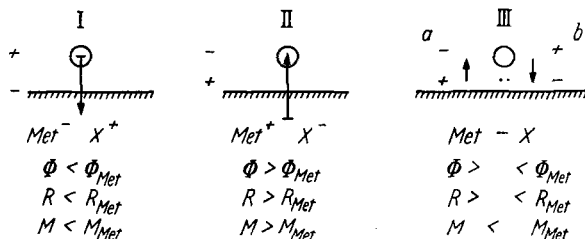
<sup>61)</sup> *O. Beek*, Discuss. Faraday Soc. 8, 118 [1950].

<sup>62)</sup> *R. M. Dell* u. *F. S. Stone*, Trans. Faraday Soc. 50, 501 [1954].



zu erfahren. Freilich ist man sich über die Art und Elektronenverteilung einer solchen Bindung noch nicht in dem Maße einig, wie etwa bei der Frage nach dem Bindungszustand von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  im Kochsalzgitter. Experimentell wurden bis jetzt vor allem Metalle als die einfachsten Adsorbentien untersucht.

Nach unseren heutigen Kenntnissen lassen sich drei Möglichkeiten der Bindung zur Diskussion stellen, die in Bild 3 symbolisch dargestellt sind: Heteropolare Bindung, bei der ein oder mehrere Elektronen von der Molekel an das Metall abgegeben werden (I), heteropolare Bindung,



[A758.3]

Bild 3

Zum Bindungszustand auf der Oberfläche: I und II heteropolare Bindung mit Übergang eines Elektrons zum Katalysator (I) bzw. zum Substrat (II). III kovalente Bindung, angedeutet durch ein Elektronenpaar zwischen Substrat und Katalysator, mit negativem Ende des Dipols im Substrat (IIIa) bzw. im Katalysator (IIIb).  $\Phi$  = Elektronenaustrittsarbeit,  $R$  = elektrischer Widerstand,  $M$  = magnetisches Moment der Adsorptionsverbindung (ohne Index) und des reinen Metalls (Index Met).

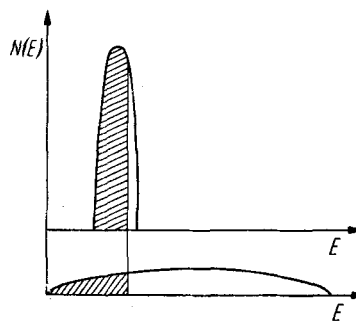
bei der umgekehrt ein oder mehrere Elektronen vom Metall an die Molekel abgegeben werden (II); kovalente Bindung, die durch ein oder mehrere Elektronenpaare zustande kommt (III) und die natürlich wie jede andere kovalente Bindung zwischen ungleichen Partnern ein Dipolmoment aufweist, dessen negatives Ende im allgemeinen bei dem Partner größerer Elektronegativität zu suchen ist. Um diese Fragen zu entscheiden, wurden bisher Messungen der Elektronenaustrittsarbeit, des elektrischen Widerstandes, des magnetischen Moments und des Kontaktpotentials, jeweils mit und ohne Belegung mit adsorbierten Molekeln angewandt. Wir haben zunächst zu überlegen, wie sich aus der Veränderung dieser Größen durch die Adsorption Rückschlüsse auf den Bindungszustand ziehen lassen.

Bekanntlich ist die Elektronenaustrittsarbeit die Mindestenergie, die ein Elektron haben muß, um die Potentialschwelle am Rande der kompakten Phase überwinden und aus dieser austreten zu können. Durch eine Schicht adsorbierter Fremdmolekeln kann, wie schon I. Langmuir festgestellt hat, diese Potentialschwelle verändert werden. Bei I wird die Anzahl der Elektronen im Metall vergrößert, der „Elektronendruck“ sozusagen erhöht, weil die dazukommenden Elektronen ja der Reihe nach in die nächsthöheren noch unbesetzten Energieniveaus des Metalls aufgenommen werden. Die Austrittsarbeit müßte in diesem Fall abnehmen. Bei II kehrt sich alles gerade um. Die Austrittsarbeit müßte ansteigen. Bei III gibt es beide Möglichkeiten, je nachdem in welcher Richtung die Bindung polarisiert ist, IIIa (Bild 3) gibt eine Erhöhung, IIIb eine Erniedrigung der Austrittsarbeit; denn IIIa würde ja bedeuten, daß das Metall im Mittel weniger Elektronen enthält als ohne adsorbierte Molekeln, IIIb bedeutet das umgekehrte.

Die Änderung der Leitfähigkeit durch die Adsorption ist natürlich nur meßbar, wenn sie nicht verschwindend klein ist gegenüber der Leitfähigkeit des adsorbierenden Metalls. Darum gelingen solche Messungen nur an dünnen aufgedampften Schichten. R. Suhrmann ver-

wendet z. B. solche von 30–80 Atomlagen Dicke. Man nimmt im allgemeinen an, daß Erhöhung der Elektronenzahl im Metall — es handelt sich in allen untersuchten Fällen um Übergangsmetalle — die Leitfähigkeit erhöht und umgekehrt Verminderung der Elektronenzahl die Leitfähigkeit vermindert. Die zu erwartenden Änderungen des elektrischen Widerstands für die drei Fälle lassen sich damit leicht übersehen (vgl. Bild 3).

Die Änderung des magnetischen Moments machen wir uns am besten am Nickel klar. Das einzelne Ni-Atom hat 8 Elektronen in der 3d-Schale und 2 in der 4s-Schale. In jeder Schale kommt den Elektronen eine bestimmte Energie zu. Treten nun viele Atome zu einem Kristall zusammen, so dürfen wegen des *Pauli*-Prinzips im ganzen Kristall nie mehr als zwei Elektronen denselben Zustand besetzen. Darum können die einzelnen atomaren Niveaus nicht in ihrer ursprünglichen energetischen Lage erhalten bleiben, sondern sie spalten in ebenso viele nahe benachbarte Energieniveaus auf wie Atome im Kristall vorhanden sind. Aus dem 4s-Niveau des Einzelatoms wird im Kristall ein relativ breites, d. h. einen großen Energiebereich überdeckendes 4s-Band, aus dem 3d-Niveau ein wesentlich schmäleres 3d-Band, und zwar liegt das 3d-Band (immer energetisch gesehen) innerhalb des 4s-Bandes. Die beiden Bänder überlappen einander. In Bild 4 ist als Abszisse die Energie, als Ordinate die Besetzungsdichte mit Elektronen aufgetragen. Auf diese



[A758.4]

Bild 4

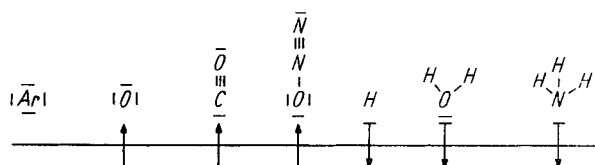
3d- und 4s-Band in Nickel (schematisch).  $E$  = Energie,  $N(E)$  = Besetzungsdichte

beiden Bänder verteilen sich nun die je 8 + 2 d- und s-Elektronen der Ni-Atome, und zwar ist die Auffüllung so vorzunehmen, daß die Zustände in der Reihenfolge steigender Energie besetzt werden, unabhängig davon, ob sie nun zum d- oder zum s-Band gehören. Dies führt dazu, daß im Kristall nicht 8 Elektronen pro Atom im d-Band und 2 im s-Band sind, sondern 9,4 im d- und 0,6 im s-Band. Den 0,6 fehlenden d-Elektronen (mit 10 pro Atom wäre das Band ja voll) entsprechen 0,6 ungepaarte Elektronen oder anders ausgedrückt, weil es keine halben Elektronen gibt, auf 10 Nickel-Atome kommen 6 ungepaarte Elektronen, und diese sind es, die im Nickel ein magnetisches Moment von 0,6 *Bohrschen* Magnetonen pro Atom bewirken.

Wird nun ein Gas nach I adsorbiert (Bild 3), dann sollte das magnetische Moment abnehmen, da ja die Lücken und damit die ungepaarten Elektronen im d-Band weniger werden. Für eine Adsorption nach II müßte das umgekehrte eintreten. Erfolgt die Adsorption nach III, dann muß das magnetische Moment immer abnehmen, unabhängig davon, wie die Bindung polarisiert ist; denn immer werden dabei bisher ungepaarte d-Elektronen mit Substratelektronen gepaart<sup>48)</sup>.



R. Suhrmann<sup>63, 64, 65, 66</sup>) hat die Veränderung der Elektronenaustrittsarbeit und der Leitfähigkeit bei der Adsorption einer Reihe von Gasen an Übergangsmetallen gemessen. Die Resultate zeigt Bild 5. Er verändert weder die Leitfähigkeit noch die Elektronenaustrittsarbeit, entsprechend rein physikalischer Adsorption. Sauerstoff,



A 758.5 Bild 5 Elektronenübergänge bei der Chemisorption (nach Suhrmann)

Kohlenoxyd und Distickstoffoxyd erhöhen die Elektronenaustrittsarbeit und den Widerstand, nehmen also Elektronen aus dem Metall heraus, sie verhalten sich als Elektronenacceptoren. Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, Kohlendioxyd sowie Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronen vermindern die Austrittsarbeit und den Widerstand, geben demnach Elektronen an das Metall ab, sie fungieren als Elektronendonatoren. Für Ameisensäure ergibt sich nach R. Suhrmann<sup>66</sup>) ebenfalls eine Erniedrigung des Widerstands. G. Rienäcker<sup>45</sup>) dagegen findet, allerdings an Wasserstoff-beladenen Nickel-Filmen, eine Erhöhung. Wir kommen später noch einmal auf diese Befunde zurück.

Für die Art der chemischen Bindung erschien es bisher naheliegend, mit einem fast vollständigen Übergang der Elektronen von einem Partner zum anderen zu rechnen, die Bindung also weitgehend als heteropolar zu betrachten. Zwar wurde schon bisher von D. D. Eley<sup>37, 53</sup>) die kovalente Bindung für die wahrscheinlichere gehalten, doch fehlte es an genügenden experimentellen Beweisen dafür. Einen recht handgreiflichen Beweis für die kovalente Bindung haben nun J. J. Broeder, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler und G. C. A. Schuit<sup>48</sup>) beigebracht, die neben der Änderung der Austrittsarbeit und des Widerstandes auch noch die des magnetischen Moments als Kriterium herangezogen haben. Sie konzentrieren sich im wesentlichen auf das System Wasserstoff-Nickel und finden dort im Gegensatz zu R. Suhrmann eine Zunahme der Austrittsarbeit und des Widerstandes bei der Adsorption. Damit wird I (Bild 3) ausgeschlossen, ebenso IIIb. Zwischen II und IIIa muß die Änderung des magnetischen Moments entscheiden. Die Messung ergibt eine Abnahme und entscheidet damit für eine Bindung nach Art von IIIa. Das Wasserstoff-Atom sollte demnach kovalent durch ein Elektronenpaar an die Oberfläche gebunden sein, und zwar mit dem negativen Ende des Dipols im Wasserstoff. Der Beweis mag zunächst vielleicht noch nicht ganz schlüssig erscheinen, da die Autoren nur dann „negativen Wasserstoff“ finden, wenn sie unter extremen Vakuumbedingungen arbeiten ( $10^{-8}$  Torr), er wird aber gestützt durch das Verhalten von Sauerstoff, für den nach allgemeiner Ansicht nur die Fälle II oder IIIa zur Diskussion stehen. Hier finden sie ebenfalls eine Abnahme des magnetischen Moments, womit auch hier eine Bindung nach Art von IIIa, vielleicht mit zwei Elektronenpaaren, anzunehmen ist. Danach ist vielleicht auch in anderen Fällen eine kovalente Bindung nicht ausgeschlossen, sondern eher wahrscheinlicher als die bisher meist an-

genommene ionische Bindung. Ein theoretischer Vergleich der Elektronegativitäten, ebenfalls durch diese Autoren zeigt, daß allgemein Wasserstoff elektronegativer ist als die verwandten Metalle.

Damit erscheinen die bisher oft angezweifelte Kontaktpotentialmessungen von J. C. P. Mignolet<sup>67</sup>), aus denen ebenfalls auf negativen Wasserstoff geschlossen werden muß, in einem neuen Licht. Dasselbe wird neuerdings auch durch lichtelektrische Messungen (Austrittsarbeiten) von M. Mc. D. Baker und E. K. Rideal<sup>68</sup>) sowie Kontaktpotentialmessungen von K. Azuma<sup>69</sup>) bestätigt. Früher schon haben R. C. L. Bosworth und E. K. Rideal<sup>70</sup>) ebenfalls negativen Wasserstoff gefunden. Das Vorzeichen des Effektes kehrt sich aber sofort um, wenn auch nur die geringsten Spuren von Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden sind. Auch im Bereich höchster Reinheitsgrade bleibt Sauberkeit immer noch ein relativer Begriff.

Mit den elektronischen Faktoren bei der Chemisorption hängt es zusammen, daß Metalle mit nicht vollständig aufgefüllten d-Bändern schnell adsorbieren. Bei Cu, Ag, Au u. a., deren d-Bänder voll sind, erfolgt langsame Adsorption; auch sind die Adsorptionswärmen im Durchschnitt kleiner als bei den Metallen mit d-Lücken<sup>71</sup>). Hier sei noch auf die geometrischen Faktoren hingewiesen. Ganz allgemein ist zu sagen, daß die Molekel, um chemisorbiert werden zu können, auf die Oberfläche „passen“ muß, d. h. die Abstände müssen so sein, daß etwa mehrere Bindungen (wie oben bei den Olefinen) zwischen Substrat und Katalysator, die ja immer von Atom zu Atom gehen, ohne große Veränderung des natürlichen Valenzwinkels und ohne Dehnung der Bindung geschlossen werden können. Naturgemäß spielen diese Zusammenhänge bei großen Molekeln eine bedeutendere Rolle als bei kleinen oder gar bei Atomen. Nach solchen im wesentlichen geometrischen Gesichtspunkten wurde die Multipletttheorie von A. A. Balandin<sup>72</sup>) aufgestellt. Eine neuere Diskussion über den Einfluß geometrischer Faktoren wurde von R. H. Griffith<sup>73</sup>) gegeben.

Dabei soll nicht übersehen werden, daß geometrische und elektronische Faktoren innerlich zusammenhängen. Schließlich ist ja eine bestimmte Elektronenstruktur ausschlaggebend für die Geometrie der Kristallfläche. Z. B. bestimmt die Anzahl der Elektronen den Radius, ihre Verteilung in bestimmte Zustände ist mindestens mitbestimmend für die Koordinationszahl usw. Zusammenhänge zwischen beiden Faktoren werden von M. Boudart<sup>74</sup>) an Hand von Resultaten von O. Beeck<sup>34, 61, 75</sup>) diskutiert.

## Reaktion

### Grundsätzliches

Damit kommen wir zur eigentlichen Reaktion im engeren Sinne, nämlich zur Umgruppierung der Atome auf der Oberfläche. Die Fragestellungen richten sich einerseits auf die Kinetik der Gesamtreaktion (d. h. die Darstellung der Geschwindigkeit als Funktion der Drucke oder Konzentrationen der Reaktionspartner) und andererseits auf den Mechanismus der Reaktion, den man natürlich in einem weiteren Sinn ebenfalls zur Kinetik zählen kann.

<sup>67</sup>) J. C. P. Mignolet, Discuss. Faraday Soc. 8, 105 [1950].

<sup>68</sup>) M. Mc. D. Baker u. E. K. Rideal, Nature [London] 174, 1185 [1954].

<sup>69</sup>) K. Azuma, Shokubai 10, 1 [1954].

<sup>70</sup>) R. C. L. Bosworth, Proc. Cambridge philos. Soc. 33, 394 [1937]; R. C. L. Bosworth u. E. K. Rideal, Physica 4, 925 [1937].

<sup>71</sup>) B. M. W. Trapnell: Chemisorption, London 1955.

<sup>72</sup>) A. A. Balandin, Z. physik. Chem. Abt. B 2, 289 [1929]; 3, 167 [1929]; Acta physicochim. URSS 14, 243 [1941]; 18, 69 [1943]; B. M. W. Trapnell: Advances in Catalysis III, New York 1951, S. 1.

<sup>73</sup>) R. H. Griffith, Advances in Catalysis I, New York 1948, S. 91.

<sup>74</sup>) M. Boudart, J. Amer. chem. Soc. 72, 1040 [1952].

<sup>75</sup>) O. Beeck, Rev. mod. Physics, 17, 61 [1945]; 20, 127 [1948].

<sup>63</sup>) R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 351 [1952]; Advances in Catalysis VII, New York 1955, S. 303.

<sup>64</sup>) R. Suhrmann u. W. Sachtler, Z. Naturforsch. 9a, 14 [1954].

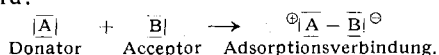
<sup>65</sup>) R. Suhrmann u. K. Schulz, Z. physik. Chem., N. F. 1, 69 [1954].

<sup>66</sup>) R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 804 [1956].

Der Mechanismus nimmt in den neueren Arbeiten einen immer breiteren Raum ein. Man möchte sich die Verschiebung der Atomkerne gegeneinander von den Ausgangssubstanzen bis zu den Endprodukten vorstellen können. Vom Mechanismus her gesehen ist die Trennung zwischen Adsorption und Reaktion natürlich mehr didaktischer als sachlicher Art. Denn es läßt sich keine Grenze angeben, bei der die Adsorption zu Ende ist und die Reaktion beginnt.

Man fragt jedoch nicht nur nach der Verschiebung der Kerne, sondern insbesondere auch nach der Verschiebung der Elektronen bzw. ihrem wahrscheinlichsten Aufenthaltsgebiet. Die Substrate werden in Donatoren und Akzeptoren, die Reaktionen in Donator- und Acceptor-Reaktionen eingeteilt, je nachdem ob sich nun der Aufenthaltsbereich von Substratelektronen auch auf den Katalysator oder der Aufenthaltsbereich von Katalysatorelektronen auch auf das Substrat erstreckt<sup>76)</sup>.

Die Einteilung der Reaktionen in Donator- und Acceptor-Reaktionen ist aber nur so lange berechtigt, als das bindende Elektronenpaar von einem der Partner allein geliefert wird:



Hier ist tatsächlich der Aufenthaltsbereich eines Elektronenpaares des Substrates A so verschoben worden, daß es sich auch auf den Katalysator B ausdehnt. Wenn aber jeder der Partner ein Elektron zum bindenden Paar beisteuert, wie dies in einer holländischen Arbeit<sup>48)</sup> für Wasserstoff gezeigt wurde, dann verlieren die Begriffe ihre Berechtigung.

Für die Bindung eines Olefins, das nach Aufrichtung der Doppelbindung an zwei benachbarte Katalysatoratome gebunden ist, existieren noch wenige Anhaltspunkte, ob die beiden neuen Bindungen durch ein einzelnes Elektron oder — wahrscheinlicher — durch ein Elektronenpaar vermittelt werden<sup>59)</sup>. Zur Lösung solcher Schwierigkeiten könnten magnetische Messungen beitragen.

Sofern keine Porenverarmung im Kontakt auftritt, hat man Grund anzunehmen, daß in der Regel der Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, daß also in dieser Phase der Gesamtreaktion der höchste Energieberg überschritten werden muß. Den Zustand höchster Energie auf dem ganzen Reaktionswege bezeichnet man als den aktivierten Komplex, und unsere Frage nach dem Elektronenübergang sollte sich in der Hauptsache auf diesen beziehen. „Donatorreaktion“ soll also bedeuten, daß im aktivierten Komplex die Elektronenwolke vom Substrat auf den Katalysator übergreift.

Doch werden die Begriffe Acceptor- und Donatorreaktion, besonders im Gebiet der Halbleiterkatalyse, häufig nicht auf den Bindungszustand im aktivierten Komplex, sondern auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bezogen. Nehmen wir gemäß diesem Sprachgebrauch z. B. an, daß zunächst in einem ersten Schritt ein Elektron vom Katalysator auf das Substrat übergeht, so ist natürlich einleuchtend, daß dieses Elektron vor Beendigung der Reaktion auch wieder zurück muß. Ist nun seine Aufnahme durch das Substrat geschwindigkeitsbestimmend, so ist die Reaktion Acceptorreaktion. Ist aber umgekehrt die Rückgabe an den Katalysator geschwindigkeitsbestimmend, so ist die Reaktion Donatorreaktion. Besonders K. Hauffe<sup>77)</sup> erklärt alle Reaktionen nach diesem Prinzip.

Wenig diskutiert, aber nicht unwesentlich ist die Frage, ob der Elektronenübergang selbst Energie benötigt, d. h.,

<sup>76)</sup> G.-M. Schwab, diese Ztschr. 67, 433 [1955].

<sup>77)</sup> K. Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955; vgl. diese Ztschr. 68, 776 [1956].

ob er der eigentlich geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann. Das würde bedeuten, daß in einer bestimmten Stellung der Kerne das Elektron erst dann übergeht, wenn man ihm selbst eine bestimmte Energie zuführt. Die Energie müßte sich an dieser Stelle des Reaktionsweges sprunghaft ändern.

Man nimmt aber an, daß chemische Reaktionen in der Regel adiabatisch verlaufen<sup>78)</sup>. Adiabatisch in diesem Sinn heißt, daß die Energie sich auf dem ganzen Reaktionswege kontinuierlich ändert, daß nirgends ein Elektronensprung von einem Zustand in einen anderen erfolgt. Vielmehr hat man sich vorzustellen, daß sich die Elektronen, die sich ja wegen ihrer kleineren Masse um Größenordnungen rascher bewegen als die schweren Kerne, einer Veränderung der Kernlagen praktisch momentan anpassen. D. D. Eley<sup>37)</sup> hält es darum für unwahrscheinlich, daß der Elektronenübergang die Geschwindigkeit bestimmt. Die Triebkraft für die Bewegung der Kerne ist natürlich die auf ihnen vorhandene Energie der Schwingung oder auch der Translations- und Rotationsbewegung, und eben diese muß mindestens die Größe der Aktivierungsenergie haben.

Die Kernfrage ist nun, wie bringt es der Katalysator fertig, den Aktivierungsberg gegenüber der homogenen Reaktion zu erniedrigen. Eine allgemein gültige Antwort, die allen Einzelheiten gerecht wird, gibt es kaum. Es gibt aber eine große Zahl experimenteller Anhaltspunkte, in welcher Richtung nach einer Antwort zu suchen ist. Während man früher die Ursache in der Überschußenergie der sog. aktiven Zentren sah, ist man heute eher der Ansicht, daß die Ursache eben in den Bindungsbeziehungen zwischen Substrat und Katalysator zu suchen ist, die in dem heute üblichen katalytischen Sprachgebrauch als Elektronenübergänge (in der englischen Literatur „electron transfer“) bezeichnet werden. Durch diesen Elektronenübergang werden z. B. die Bindungsbeziehungen im Substrat derart verändert, daß die Bindungsenergie der nachher zu sprengenden Bindungen kleiner wird, etwa dadurch, daß die Elektronendichte zwischen den entsprechenden Atomen vermindert wird. Weiter kann man daran denken, daß der aktivierte Komplex am Katalysator mehr Resonanzmöglichkeiten hat und sich dadurch „stabilisiert“, d. h. seine Energie erniedrigt<sup>37)</sup>.

Natürlich bietet die Quantenmechanik im Prinzip die Möglichkeit, alle diese Probleme rechnerisch anzugehen. In der Praxis sind aber bis jetzt nur in den allereinfachsten Fällen solche Rechnungen gelungen. Für die Zukunft mag die Anwendung elektronischer Rechenanlagen hier sicher eine Chance bieten.

## Katalyse an Metallen

Zu den wichtigsten Reaktionen, an denen solche Anschauungen entwickelt wurden, gehören einerseits die Arbeiten von G.-M. Schwab<sup>79)</sup> über die Zersetzung der Ameisensäure an Hume-Rothery-Legierungen, andererseits die Arbeiten von G. Rienacker<sup>80)</sup>, D. A. Dowden und

<sup>78)</sup> F. London, Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. 35, 552 [1929]; S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941.

<sup>79)</sup> G.-M. Schwab, Discuss. Faraday Soc. 8, 166 [1950]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 53, 274 [1949]; Trans. Faraday Soc. 42, 689 [1946]; G. M. Schwab u. G. Holz, Z. anorg. allg. Chem. 252, 205 [1944]; G. M. Schwab u. A. Karatzas, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 50, 242 [1944]; G. M. Schwab u. S. Pesmatoglou, J. phys. Colloid Chem. 52, 1046 [1948]; G. M. Schwab u. G. Petroustos, ebenda 54, 581 [1950].

<sup>80)</sup> G. Rienacker, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 40, 487 [1934]; 47, 805 [1941]; Z. anorg. allg. Chem. 228, 65 [1936]; 236, 302 [1938]. G. Rienacker, G. Wessing u. G. Trautmann, Z. anorg. allg. Chem. 236, 252 [1938]; G. Rienacker u. R. Burmann, Z. Metallkunde 32, 242 [1940]; G. Rienacker u. H. Bade, Z. anorg. allg. Chem. 248, 45 [1941]; G. Rienacker u. H. Hildebrandt, Z. anorg. allg. Chem. 248, 52 [1941]; G. Rienacker u. B. Saray, Z. anorg. Chem. 257, 41 [1948]; G. Rienacker, R. Müller u. R. Burmann, Z. anorg. Chem. 257, 55 [1943].

P. W. Reynolds<sup>81)</sup> sowie D. D. Eley<sup>37, 82)</sup> an Legierungen von jeweils einem letzten Element der achten Gruppe, mit dem darauffolgenden Element der ersten Nebengruppe, also Ni/Cu, Pd/Ag und Pt/Au. Als Testreaktionen dienen wieder die Ameisensäure-Zersetzung, dazu die Äthylen-Hydrierung, die p-H<sub>2</sub>-Umwandlung, der Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. a. Bei beiden Arbeitsreihen ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirksamkeit bzw. der Aktivierungsenergie (die leider nicht in allen Fällen gemessen wurde) und dem elektronischen Zustand des Katalysators, nämlich der Anzahl der Elektronen im Leitfähigkeitsband bzw. im d-Band.

Die Arbeiten von G.-M. Schwab über die Ameisensäure-Zersetzung wurden vor kurzem in dieser Zeitschrift behandelt<sup>76)</sup>, so daß wir uns hier kürzer fassen können. Im Silber ist das 4d-Band mit 10 Elektronen pro Atom ganz, das 5s-Band, das man hier auch als Leitfähigkeitsband bezeichnen kann, weil seine Elektronen den Stromtransport bewirken, mit einem Elektron pro Atom gerade halb besetzt. Zulegieren von höherwertigen Elementen derselben Periode führt zu einer weiteren Auffüllung des Leitfähigkeitsbandes, weil die Zahl der s-Elektronen pro Atom bzw. die Elektronenkonzentration (=Zahl der Außenelektronen dividiert durch die Anzahl der Legierungsatome) sich erhöht. Allgemein steigt die Aktivierungsenergie mit der Erhöhung der Elektronenkonzentration, und zwar kommt es nur auf diese an. Die Anzahl der zulegierten Atome spielt dabei keine Rolle. Man braucht also von einem höherwertigen Element weniger zuzumischen als von einem mit geringerer Wertigkeit, um dieselbe Erhöhung der Aktivierungsenergie zu erhalten. G.-M. Schwab hat aus diesen Befunden den Schluß gezogen, daß zur Reaktion Elektronen von der Ameisensäure auf den Katalysator übergehen müssen. Denn die Aktivierungsenergie ist, wie es sich experimentell ergibt, umso niedriger, je niedriger der tiefste gerade noch freie Energiezustand im Katalysator ist. Mit zunehmender Elektronenkonzentration wird aber das Niveau dieses Zustandes angehoben, und damit steigt auch die Aktivierungsenergie. Denn offenbar liegt diese umso niedriger, je mehr Energie bei der Besetzung des obersten gerade noch freien Zustandes im Katalysator mit Substratelektronen gewonnen werden kann.

Einen weitgehenden analogen Effekt erzielt man, wenn man zu den Elementen der achten Gruppe solche der ersten Nebengruppe zulegiert. Bei Ni fehlen pro Atom noch 0,6 Elektronen im d-Band. Cu hat 10 d-Elektronen und noch ein weiteres im s-Band. Legiert man dem Nickel Kupfer zu, so wird mit steigendem Cu-Gehalt die d-Lücke der Legierung immer kleiner, bis sie bei etwa 60 Atom-% gerade verschwunden ist. Die Elektronen besetzen natürlich auch in der Legierung die jeweils tiefsten Zustände, unabhängig davon, ob diese zum d- oder s-Band gehören. Der allgemeine Befund ist nun, daß bei der Hydrierung von Äthylen und Styrol, bei der Ameisensäuredehydrierung, der Zersetzung von Methanol, der p-H<sub>2</sub>-Umwandlung und dem H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Austausch die Wirksamkeit des Kontaktes abnimmt in dem Maße, wie die d-Lücken aufgefüllt werden. Eine besonders starke, nahezu sprunghafte Änderung der Wirksamkeit oder auch der Aktivierungsenergie, soweit diese gemessen wurde, tritt häufig dann auf, wenn gerade etwa 60 Atom-% des Elementes der ersten Gruppe zulegiert sind.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun, daß die Wasserstoffperoxyd-Zersetzung sich gerade umgekehrt verhält.

<sup>81)</sup> D. A. Dowden u. P. W. Reynolds, Discuss. Faraday Soc. 8, 184 [1950]; Nature [London] 164, 50 [1949]; D. A. Dowden, Research 7, 239 [1948]; J. chem. Soc. [London] 1950, 242.

<sup>82)</sup> A. Couper u. D. D. Eley, Nature [London] 164, 578 [1949]; Discuss. Faraday Soc. 8, 172 [1950].

Sie ist am größten am reinen Kupfer und ist bei 40 Atom-% Nickel schon sehr weit abgefallen. Es gibt also Substrate, deren Reaktionen durch d-Lücken günstig beeinflusst werden und solche, bei denen d-Lücken hemmend auf die Reaktion wirken. Die Ergebnisse wurden insbesondere von D. A. Dowden theoretisch ausgewertet<sup>81)</sup>. Befunde an den Hume-Rothery-Legierungen einerseits und an Legierungen mit d-Lücken andererseits, führten zur Einteilung der Reaktionen in Donator- und Acceptorreaktionen. Hydrierungen müßte man demnach zu den Donatorreaktionen die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu den Acceptorreaktionen rechnen.

Das Wesentliche dieser Auffassung bleibt nach Ansicht des Verfassers auch noch gültig, wenn man die sich aus der Arbeit von Broeder, van Reijen, Sachtler und Schuit<sup>48)</sup> ergebenden neuen Gesichtspunkte für die Bindung berücksichtigt, nach denen sich die Begriffe Donator und Acceptor nicht in allen Fällen mehr halten lassen. Wesentlich ist nämlich die Bedeutung freier und relativ leicht besetzbarer Energieniveaus im Katalysator. Denn auch für die kovalente Bindung der Ameisensäure an den Kontakt, wobei wahrscheinlich die Ameisensäure das ganze bindende Elektronenpaar liefert, ist das Vorhandensein eines freien Niveaus im Katalysator unumgängliche Voraussetzung. Man kann hier die Ameisensäure mit vollem Recht als Donator bezeichnen. Ebenso kann Wasserstoff in kovalenter Bindung, zu der jeder Partner hier ein Elektron liefert, nur gebunden werden, wenn im Katalysator (und auch im Wasserstoff) noch freie, leicht besetzbare Niveaus vorhanden sind. Das Verhalten des Wasserstoffs gleicht zwar in manchen Punkten dem eines Donators, man kann ihn aber nicht mehr als solchen bezeichnen, da er sein Elektron nicht abgibt. Andererseits kann natürlich auch der Katalysator das ganze bindende Elektronenpaar liefern, so wahrscheinlich beim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Einige neue Untersuchungen haben aber dieses so übersichtlich erscheinende Bild doch etwas kompliziert. G. Rienäcker und N. Hansen<sup>45)</sup> fanden, daß sich der Widerstand von dünnen, Wasserstoff-beladenen Nickel-Filmen bei der Chemisorption der Ameisensäure erhöht, daß diese also Elektronen aus dem Katalysator herausnimmt. Sie formulierten einen Mechanismus, bei dem die Ameisensäure zunächst auf der Oberfläche dissoziiert in HCOO<sup>-</sup> und H<sup>+</sup>, wobei H<sup>+</sup> zusammen mit einem adsorbierten H<sup>+</sup> und zwei Elektronen sofort übergeht in H<sub>2</sub>, während das Formiat-Ion reagiert nach:



Darüber hinaus fanden R. Suhrmann und G. Wedler<sup>46)</sup>, daß Ameisensäure nicht direkt in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zerfällt, sondern primär in CO und H<sub>2</sub>O, die dann erst über die Wassergasreaktion in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> übergehen.

Doch müssen die Befunde von Rienäcker und Suhrmann und die bisherigen Auffassungen von Schwab über die Ameisensäure-Dehydrierung einander nicht unbedingt widersprechen. Suhrmann findet nämlich, wenn er Ameisensäure bei Zimmertemperatur chemisorbiert, zunächst eine momentane Abnahme des Widerstandes, auf die aber dann eine langsame Zunahme folgt. Eben daraus wird auf die primäre Bildung von CO und H<sub>2</sub>O geschlossen (denn CO wirkt stärker erhöhend auf den Widerstand als H<sub>2</sub>O erniedrigend). Rienäcker arbeitet bei 200 °C, und es erscheint nicht undenkbar, daß hier die Ameisensäure gleichsam unter Überspringen des chemisorbierten Zustandes sofort zerfällt in CO und H<sub>2</sub>O, die die Oberfläche als Arrheniusscher Zwischenkörper bedecken und erst relativ langsam in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> übergehen. So würde die Erhöhung des Widerstandes nicht durch Ameisensäure, sondern durch

CO verursacht. In einem solchen Fall bliebe auch die Auffassung, daß Ameisensäure als Donator adsorbiert wird, weiterhin gültig.

Manchmal scheinen unsere Vorstellungen über chemische Reaktionen viel zu einfach. Dafür haben auch *G.-M. Schwab* und *L. Wandinger*<sup>83)</sup> ein Beispiel geliefert. Um zu erfahren, an welcher Stelle die Wasserstoff-Atome bei der Dehydrierung von Alkohol abgespalten werden, verwandten sie als Ausgangssubstanz  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ . Der Deuterium-Gehalt der Endprodukte ist so, daß man ein Zusammenwirken zweier Mechanismen annehmen muß, wobei Wasserstoff entweder aus der Methylen-Gruppe und der Hydroxyl-Gruppe oder aus der Methylen- und Methyl-Gruppe stammen kann.

Noch verwirrender sind die Ergebnisse, die man nach *J. Turkevich* und anderen<sup>84)</sup> bei der Hydrierung mit Deuterium erhält. Bei Äthylen findet man im Endprodukt alle Molekelarten von  $\text{C}_2\text{H}_6$  bis  $\text{C}_2\text{D}_6$ . Ganz ähnlich verhält es sich bei andern Olefinen oder Cycloparaffinen<sup>85)</sup>. Dabei kann je nach den Reaktionsbedingungen das am höchsten deuterierte Produkt sogar den größten Anteil ausmachen.

Man mag nun nach dem katalytischen Verhalten der Übergangsmetalle relativ zueinander fragen. Denn die Besetzung des d-Bandes ist ja bei allen wieder etwas verschieden. Doch liegen hier kaum systematische Untersuchungen vor, außer denen von *O. Beeck*<sup>34,75)</sup> über die Äthylen-Hydrierung, die alle an aufgedampften Filmen durchgeführt wurden, und zwar mit W, Ta, Ni, Rh, Pd, Pt, Fe, Cr. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist an all diesen Metallen verschieden, ihre Aktivierungsenergie aber immer gleich, nämlich 10,7 kcal/Mol. Die einzige Ausnahme ist W mit 2,4 kcal/Mol. *Beeck* führt die Unterschiede in der Geschwindigkeit im wesentlichen auf den Einfluß geometrischer Faktoren und auf den d-Bandcharakter<sup>86)</sup> des Metalles zurück, während *M. Boudart*<sup>74)</sup> auch hier als primäre Ursache die Elektronenstruktur des Metalles betrachtet, durch die letzten Endes die Gittergeometrie und der d-Bandcharakter bestimmt werden.

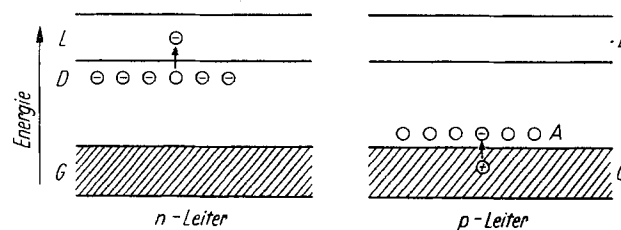
### Nichtmetallische Katalysatoren

Eine Reihe von Untersuchungen an Halbleitern, besonders über die Oxydation von CO und den Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  als Testreaktionen sprechen dafür, daß auch hier die Elektronenübergänge eine ganz entscheidende Rolle spielen. Bei den Metallen sind die obersten noch besetzten Energiebänder nicht vollständig mit Elektronen besetzt, worauf die große elektrische Leitfähigkeit der Metalle beruht. Um sich nämlich im Gitter bewegen zu können, müssen die Elektronen kinetische Energie aufnehmen. Dies ist aber gleichbedeutend mit einem Übergang in einen höheren Energiezustand, der nur dann leicht vonstatten geht, wenn solche Energiezustände unmittelbar über dem letzten besetzten vorhanden sind.

Halbleiter und Isolatoren enthalten ein Grundband, das vollständig mit Elektronen besetzt ist, unmittelbar darüber die verbotene Zone, die keine freie Elektronen aufnehmen kann und darüber schließlich das Leitfähigkeitsband; in dieses müßten Elektronen gehoben werden, die den Strom leiten sollen. Dies ist aber, wenn die ver-

botene Zone genügend groß ist, nicht möglich, weil die thermische Energie dazu nicht ausreicht (genauer, weil  $\Delta E > kT$ ).

Zum Unterschied von einem Isolator hat der Halbleiter doch einige Niveaus in der verbotenen Zone, die von Elektronen besetzt sein können, in Bild 6 mit D = Donator und A = Acceptor bezeichnet. Elektronen auf D-Stellen



[A 258.6]

Bild 6

Bändermodell für Halbleiter, L = Leitfähigkeitsband, G = Grundband

können durch relativ kleine Energiebeträge vollends in das Leitfähigkeitsband gehoben werden. Wir haben einen Elektronenleiter oder Überschußleiter oder n-Leiter ( $n$  = negativ).

Andererseits gibt es auch Festkörper, die zwar keine D-Stellen unmittelbar unter dem Leitfähigkeitsband haben, dafür aber einige A-Stellen (A = Acceptor) unmittelbar über dem Grundband. Durch Zufuhr geringer Energie können Elektronen aus dem Grundband in die A-Stellen gehoben werden. Dafür entstehen in dem Grundband Lücken, die wie positive Ladungsträger den Strom transportieren können. Wir haben dann einen Defektelektronenleiter oder Defektleiter oder p-Leiter ( $p$  = positiv).

Zusatz von Oxyden höherwertiger Elemente bewirkt meist eine Verschiebung in Richtung n-Leitung, der Zusatz von Oxyden von Elementen geringerer Wertigkeit eine Verschiebung in Richtung p-Leitung.

Auch hier beeinflusst die elektronische Fehlordnungskonzentration die Wirksamkeit des Katalysators. Die Überschuß- bzw. Defektelektronen müssen also bei der Aktivierung des Substrates durch den Katalysator eine ganz wesentliche Rolle spielen. Man kann auch hier die Reaktionen einteilen in Donator- und Acceptorreaktionen und den Substraten und ebenso den Katalysatoren Donator- und Acceptoreigenschaften zuschreiben. Wir wollen diese Begriffe hier nach *G.-M. Schwab*<sup>76)</sup> immer nur auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beziehen. Bei einer Donatorreaktion ist also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit einem Übergang des Elektrons vom Substrat zum Katalysator, bei der Acceptorreaktion vom Katalysator zum Substrat verbunden.

*G.-M. Schwab* und *J. Block*<sup>87)</sup> finden, daß sich die CO-Oxydation an NiO wie eine Donatorreaktion, an ZnO wie eine Acceptorreaktion verhält, wobei im ersten Fall CO als Donator, im zweiten Fall Sauerstoff als Acceptor fungiert. Das bedeutet, daß an NiO der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit einer Abgabe (oder auch partiellen Abgabe) eines Elektrons des CO an den Katalysator verbunden ist, an ZnO mit einer entsprechenden Aufnahme eines Katalysatorelektrons durch den Sauerstoff. An NiO sinkt nämlich die Aktivierungsenergie, wenn man die Anzahl der Defektelektronen erhöht (durch Einbau von  $\text{Li}_2\text{O}$ ), an ZnO aber, wenn man die Anzahl der quasi-freien Elektronen (etwa durch Einbau von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) erhöht. Nach den Ergebnissen von *G. Parravano*<sup>88)</sup> andererseits

<sup>83)</sup> *G.-M. Schwab* u. *L. Wandinger*, Z. Elektrochem., Ber., Bunsenges. physik. Chem. 60, 929 [1956].

<sup>84)</sup> *J. Turkevich*, *F. Bonner*, *D. Schissler* u. *P. Irsa*, Discuss. Faraday Soc. 3, 352 [1950]; *J. Turkevich*, *D. Schissler* u. *P. Irsa*, J. phys. Colloid Chem. 55, 1078 [1951].

<sup>85)</sup> *G. C. Bond* u. *J. Turkevich*, Trans. Faraday Soc. 50, 1335 [1954]; 49, 281 [1953].

<sup>86)</sup> *L. Pauling*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 196, 343 [1949].

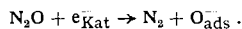
<sup>87)</sup> *G.-M. Schwab* u. *J. Block*, Z. physik. Chem., N. F. 1, 42 [1954]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 756 [1954].

<sup>88)</sup> *G. Parravano*, J. Amer. chem. Soc. 75, 1448, 1452 [1953].

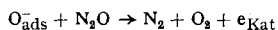
würde sich die Reaktion an NiO wie eine Acceptorreaktion verhalten. Erhöhung der Defektelektronenkonzentration erhöht hier die Aktivierungsenergie. Allerdings hat *Parravano* bei tieferen Temperaturen gearbeitet als *Schwab* und *Block*, so daß denkbar wäre, daß hier nicht die Adsorption von CO, sondern die von Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend ist.

Daß besonders p-Leiter die Reaktion katalysieren, konnte erneut von *J. Block* und *H. Chon*<sup>89)</sup> an Kobaltoxyd gezeigt werden. Dieses Oxyd ändert seine stöchiometrische Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Druck sehr stark, und zwar kann es von CoO bis zu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> übergehen. Solange die p-leitende CoO-Phase erhalten bleibt, sinkt die Aktivierungsenergie mit abnehmender Defektelektronenkonzentration. Sobald aber die n-leitende Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase (Spinellgitter) auftritt, nimmt die Wirksamkeit erheblich ab.

Den N<sub>2</sub>O-Zerfall deuten *Hauße*, *Glang* und *Engell*<sup>90)</sup> als Donatorreaktion, ähnlich auch *Dell*, *Stone* und *Tiley*<sup>91)</sup>, wobei von beiden Arbeitsgruppen auch eine weitgehend übereinstimmende Erklärung für ältere Messungen von *Schwab* und Mitarbeitern<sup>92)</sup> gegeben wird. Zum gleichen Ergebnis kommen *Schwab* und *Block*<sup>87)</sup>, weil die Aktivierungsenergie mit abnehmender Konzentration an Überschusselektronen bzw. zunehmender Konzentration an Defektelektronen abnimmt. Im Gegensatz zur CO-Oxydation bleibt der N<sub>2</sub>O-Zerfall sowohl an n-Leitern als auch an (noch nicht allzu stark dotierten) p-Leitern Donatorreaktion. Wie erwähnt, darf man diesen Begriff nur auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beziehen, denn zunächst wird hier ein Katalysatorelektron vom Substrat aufgenommen gemäß:



Erst der zweite Schritt ist ein Donatorschritt, bei dem das Elektron wieder auf den Katalysator übergeht:



*Stone*<sup>93)</sup> stellte die Zusammenhänge neuerdings dar, allerdings etwas anders. Er vertritt die Auffassung, daß die katalytische Aktivierung von Sauerstoff beim Übergang von n- zu p-Leitern zunimmt, und daß andererseits die katalytische Aktivierung von Wasserstoff und Kohlenoxyd beim Übergang von p- zu n-Leitern zunimmt. An p-Leitern wird nämlich Sauerstoff schon bei Zimmertemperatur sehr schnell adsorbiert, an n-Leitern dagegen so gut wie gar nicht<sup>91)</sup>. Man kann dies durch Leitfähigkeitsmessungen untersuchen; denn bei der Adsorption von Sauerstoff an p-Leitern erhöht sich die Leitfähigkeit, weil neue Defektelektronen entstehen, bei der Adsorption an n-Leitern wird sie vermindert. Kohlenoxyd und Wasserstoff geben Elektronen an den Katalysator ab und ändern die Leitfähigkeit umgekehrt wie Sauerstoff<sup>94, 95)</sup>. Wie Sauerstoff rasch von p-Leitern adsorbiert wird, so erfolgt auch der erste Schritt des N<sub>2</sub>O-Zerfalls, nämlich die Auf-

nahme eines Katalysatorelektrons durch das Substrat, leicht, während die Rückgabe offenbar mehr Energie erfordert. In diesem Sinne, also diesmal nicht in Bezug auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, würden die p-Leiter als sehr wirksame Elektronendonatoren fungieren<sup>97)</sup>. Überraschend ist, daß im Gegensatz zur ursprünglichen Auffassung von *D. A. Dowden*<sup>81)</sup> p-Leiter leicht solche Adsorptionsverbindungen bilden, bei denen die Adsorbate negative Ladungen erhalten, daß sie also eher eine Tendenz zur Vermehrung als zur Verminderung ihrer Defektelektronen haben. Eine neue Diskussion dieser Zusammenhänge gibt *T. Takaishi*<sup>96)</sup>.

*R. P. Eischens*<sup>56)</sup> ist es nicht nur gelungen, die Spektren chemisorbierter Molekeln aufzunehmen, er konnte in einem günstigen Fall auch die Anwesenheit eines der sicher nur in verschwindender Konzentration vorhandenen Zwischenzustände bei der Reaktion erkennen. Bei der Oxydation von CO an Ni auf Cab-o-sil kann er eine Absorptionsbande feststellen, die nur auftritt, solange die Reaktion im Gang ist. Er ordnet sie einer Struktur  $\text{Ni} \cdot \text{O}=\text{C}=\text{O}$  zu.

Den Einfluß des Wassergehaltes auf die katalytischen Eigenschaften einer Substanz zeigen *Mills*, *Weller*, *Hindin* und *Milliken*<sup>97)</sup> am Beispiel des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Enthält das Oxyd wie gewöhnlich einige Prozent Wasser, so katalysiert es Reaktionen, die einer Säurekatalyse zugänglich sind. Bei scharfem Entwässern (auf etwa 0,6%) wird es zu einem Hydrierungskatalysator, der in der Lage ist, Wasserstoff zu aktivieren, sowohl für die Äthylen-Hydrierung als auch für den H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Austausch. Diese Effekte werden weniger auf elektronischer Grundlage als durch die Annahme, daß durch die scharfe Entwässerung Stellen von hoher Spannung im Gitter (*crystallographic strain*) entstehen, gedeutet. Früher konnten schon *Eucken* und *Wicke*<sup>98)</sup> zeigen, daß OH-Gruppen auf der Oberfläche des Oxyds eine unerläßliche Voraussetzung für seine Wirksamkeit als Dehydratisierungskatalysator für Alkohole sind.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hat Spinellstruktur und enthält nach *De Boer* und *Houben* sowie nach *Verwey*<sup>98a)</sup> den Wasserstoff in Form von Protonen, die auf Kationenlücken im Gitter untergebracht sind.

Eine weitgehend elektronische Deutung für die Abspaltung von HCl aus Alkylchloriden an Alkalichloriden als Katalysatoren wird von *H. Noller* und *K. Ostermeier*<sup>99)</sup> gegeben. Alkalichloride sind nach heutiger Auffassung weitgehend stöchiometrisch zusammengesetzt, so daß nicht mit einer elektronischen Fehlordnung zu rechnen ist. Es wird ein aktivierter Komplex der nebenstehenden Konfiguration angenommen, bei dem zwischen Na<sup>+</sup> und dem Cl des Substrates einerseits und dem Cl<sup>-</sup> des Katalysators und einem H des Substrates andererseits koordinative Bindungen zustande kommen, vermittelt durch je ein Elektronenpaar, das im einen Fall vom Substrat, im andern vom Katalysator geliefert wird. Die Verschiebung der Elektronen wirkt sich auf das ganze Substrat aus, und zwar in der durch die Pfeile angedeuteten Weise. Dadurch wird

<sup>89)</sup> *J. Block* u. *H. Chon*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 912 [1956].

<sup>90)</sup> *K. Hauße*, *R. Glang* u. *H.-J. Engell*, Z. physik. Chem. 207, 223 [1952].

<sup>91)</sup> *R. M. Dell*, *F. S. Stone* u. *P. F. Tiley*, Trans. Faraday Soc. 49, 201 [1953].

<sup>92)</sup> *G.-M. Schwab* u. *H. Schultes*, Z. physik. Chem., Abt. B 9, 265 [1950]; 25, 411 [1934]; *G.-M. Schwab*, *H. Stäger* u. *H. H. von Baumbach*, Z. physik. Chem., Abt. B 21, 65 [1933]; *G.-M. Schwab* u. *R. Stäger*, ebenda 25, 418 [1934].

<sup>93)</sup> *F. S. Stone*: The Chemistry of the Solid State, herausgeg. von *W. E. Garner*, Butterworth's London 1955, S. 367.

<sup>94)</sup> *C. Wagner* u. *K. Hauße*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 44, 172 [1938]; *K. Hauße* u. *H.-J. Engell*, ebenda 56, 366 [1952]; *T. J. Gray*, Nature [London] 162, 260 [1948]; *W. E. Garner*, *T. J. Gray* u. *F. S. Stone*, Proc. Roy. Soc. Ser. A 197, 314 [1949]; Discuss. Faraday Soc. 8, 246 [1950]; *T. J. Gray* u. *P. W. Darby*, J. physik. Chem. 60, 201, 209 [1956].

<sup>95)</sup> *D. J. M. Bevan*, *J. P. Shelton* u. *J. S. Anderson*, J. chem. Soc. [London] 1948, 1729; *W. E. Garner*, *T. J. Gray* u. *F. S. Stone*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 197, 294 [1949].

<sup>96)</sup> *T. Takaishi*, Z. Naturforsch. 11a, 286 [1956].

<sup>97)</sup> *G. A. Mills*, *S. Weller*, *S. G. Hindin* u. *T. H. Milliken*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 823 [1956].

<sup>98)</sup> *A. Eucken*, Naturwissenschaften 36, 48, 74 [1949]; Forsch. u. Fortsch. 21/23, 79 [1947]; *A. Eucken* u. *K. Heuer*, Z. physik. Chem. 196, 40 [1950]; *A. Eucken* u. *E. Wicke*, Z. Naturforsch. 2a, 163 [1947]; *E. Wicke*, diese Ztschr., Ausg. B 59, 34 [1947]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 53, 279 [1949]; 52, 86 [1948].

<sup>98a)</sup> *J. H. de Boer* u. *G. M. M. Houben*, Proc. Int. Symp. on Reactivity of Solids, Göteborg 1952, S. 237; *G. M. M. Houben*, Chem. Weekblad 47, 452 [1951]; *E. J. W. Verwey*, ebenda 47, 451 [1951].

<sup>99)</sup> *H. Noller* u. *K. Ostermeier*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 921 [1956]; *G.-M. Schwab* u. *H. Noller*, ebenda 58, 762 [1954].

aber die Elektronendichte zwischen den nachher zu trennenden Atomen vermindert und die Aktivierungsenergie gegenüber der homogenen Reaktion herabgesetzt.

### Katalyse und aktive Zentren

Es mag vielleicht verwundern, daß der Begriff der aktiven Zentren hier so gut wie gar nicht verwandt wurde; früher war ja eine Diskussion katalytischer Erscheinungen ohne diesen Begriff kaum denkbar. Doch haben sich auch hier die Aspekte in den letzten Jahren verschoben.

Ist nun die Katalysatoroberfläche an allen Stellen in der gleichen Weise aktiv, d. h., verläuft die Reaktion überall mit derselben Aktivierungsenergie, oder sind die einzelnen Stellen der Oberfläche in ihrer Aktivität verschieden, gibt es besonders aktive Stellen, an denen die Aktivierungsenergie sehr niedrig ist, während sie an anderen viel größer gefunden wird? Die Befürworter der letzteren Auffassung halten sogar für möglich, daß die Oberfläche ein kontinuierliches Spektrum von Zentren verschiedener Aktivität aufweist, wobei Zentren mit hoher Überschußenergie (geringer Aktivierungsenergie) besonders selten sind, solche mit geringer Überschußenergie (großer Aktivierungsenergie) sehr häufig<sup>100</sup>). Was an der zeitlich älteren und überaus tragfähigen Theorie der aktiven Zentren<sup>39, 50, 101</sup>) nicht befriedigt ist, daß es bis heute nicht gelungen ist, die aktiven Zentren mit irgendwelchen Gegebenheiten auf der Oberfläche eindeutig zu identifizieren.

Die andere Auffassung<sup>34, 36, 43, 102</sup>) muß heute als mindestens gleichberechtigt, wenn nicht in vielen Fällen sogar als überlegen, an die Seite der älteren gestellt werden<sup>103, 104, 105</sup>). Natürlich wird auch hier nicht in Abrede gestellt, daß verschiedene Kristallflächen, Ecken, Kanten, Stufen, Risse, Fremdatome, Unregelmäßigkeiten im Gitter, Korngrenzen oder sonstige Besonderheiten, mit denen man die aktiven Zentren zu identifizieren versucht, energetisch unterschiedlich sind. Die Frage ist nur, ob sie sich wirklich für die Katalyse um so viel günstiger erweisen als die „glatte“ Oberfläche.

Die vielen Phänomene, deren Erklärung mit Hilfe der aktiven Zentren meist geradezu bestechend leicht und überzeugend ist, lassen sich auch ohne sie deuten. So bilden sich bei der Chemisorption auf der Oberfläche Dipole aus, die sich gegenseitig abstoßen, und zwar umso stärker, je dichter die Molekeln auf der Oberfläche sitzen. Die dabei auftretenden Kräfte tragen dazu bei, daß z. B. die Adsorptionswärmen mit zunehmender Bedeckung immer kleiner werden.

Außer diesen relativ schwachen Kräften erfolgt noch eine wesentlich stärkere gegenseitige Beeinflussung über den Katalysator. Die Bindung der Molekeln an der Oberfläche unterscheidet sich nicht von einer normalen chemischen Bindung. Wenn dazu Substratelektronen an noch unbesetzten Niveaus des Katalysators anteilig werden, so werden die ersten ankommenden Molekeln natürlich die tiefsten Niveaus mit den bindenden Elektronen besetzen. Die später dazukommenden Molekeln müssen ihre Elektronen mit immer höheren Niveaus teilen. Der Energiegewinn (bei der Adsorption) ist also bei jeder neu dazu-

kommenden Molekel geringer als bei der vorhergehenden. Da die Elektronen aber nicht unterscheidbar sind, so sind im Endeffekt alle Molekeln gleich fest gebunden, unabhängig davon, wann sie auf die Oberfläche gekommen sind. Zwischen den chemisorbierten Molekeln findet also über den Katalysator eine Art Wechselwirkung statt, die von *M. Boudart*<sup>103</sup>) als „induzierte Heterogenität“ bezeichnet wurde. *A. Eucken*<sup>43</sup>), der sich in seinen letzten Arbeiten ebenfalls gegen die Theorie der aktiven Zentren gestellt hat, sprach von einer „Auffüllung der Elektronen negativität“ des Metalls, was sinngemäß dasselbe ausdrücken soll. Daher sind die ersten Adsorptionswärmen immer sehr groß und sinken mit zunehmender Bedeckung ab. Bei Wasserstoff an Nickel z. B. fallen sie nach *E. K. Rideal* und *B. M. W. Trapnell*<sup>106</sup>) von etwa 30–40 kcal/Mol auf etwa 3 ab.

*R. Suhrmann* und *K. Schulz*<sup>65</sup>) haben die Widerstandsänderung von aufgedampften Filmen bei der Chemisorption gemessen. Dividiert man die Widerstandsänderung durch die Bedeckung der Oberfläche, so erhält man die spezifische, d. h. die durch ein Molekel hervorgerufene Widerstandsänderung. Trägt man diese gegen die Bedeckung der Oberfläche auf, so fällt die Kurve zunächst steil, dann immer flacher ab, womit gezeigt ist, daß die elektronische Wechselwirkung mit zunehmender Bedeckung immer geringer wird.

In dieser Auffassung ist also wohl die gesamte Oberfläche gleichmäßig aktiv, und zwar auch im Hinblick auf die Katalyse, aber sie kann nicht gleichzeitig überall aktiv sein<sup>103</sup>). Die Stellen, an denen die Reaktion stattfindet, die aktiven Zentren der älteren Auffassung, „entstehen und verschwinden“, sind also nicht von vornherein auf dem Katalysator vorhanden. Sie können vielmehr prinzipiell überall auftreten mit der Einschränkung, daß aber immer nur ein Bruchteil der Oberfläche gleichzeitig aktiv sein kann. Am durchsichtigsten ist dies vielleicht bei den Halbleiterkatalysatoren. Man kann annehmen, daß dort, wo sich ein aktivierter Komplex bildet, gerade ein Defektelektron oder ein Überschußelektron vorhanden war. Dieses ist natürlich nicht an eine bestimmte Stelle gebunden, und wahrscheinlich werden nicht mehrere nebeneinander auftreten, weil sie sich gegenseitig abstoßen.

Der Unterschied zwischen beiden Auffassungen liegt eigentlich nur darin, daß man die aktiven Zentren nicht mehr mit irgendwelchen Besonderheiten der Oberfläche zu identifizieren versucht. „Vorhanden“ sind sie ja in beiden, nur sollten sie nach der älteren „a priori“ auf der Oberfläche vorhanden sein. In diesem Sinn unterscheidet man zwischen „a priori – Heterogenität“ und „induzierter Heterogenität“. Doch kann man auch andere Erscheinungen, wie die Änderung der Aktivität des Katalysators beim Sintern oder die Vergiftung, die man im allgemeinen als beweisend für die Existenz aktiver Zentren ansieht, ohne diese Annahme erklären.

Beim Sintern eines Kontakts ändert sich mitunter die Oberfläche in anderem Verhältnis als die Reaktionsgeschwindigkeit. Häufig nimmt die letztere stärker ab als die Oberfläche. Nach der Theorie der aktiven Zentren sind diese wegen ihrer Energie und exponierten Lage für das Sintern besonders anfällig und verschwinden darum zuerst, so daß die gesinterte Oberfläche sozusagen ärmer daran geworden ist. Geht man von der Auffassung einer homogenen Oberfläche aus, so wäre zunächst festzustellen, daß in solchen Fällen kaum geprüft worden ist, wie sich die Poren durch das Sintern verändert haben. Kommt

<sup>100</sup>) *F. H. Constable*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 108, 355 [1925]; Handbuch der Katalyse, Bd. V, im Druck; *G.-M. Schwab*, Z. physik. Chem., Abt. B 5, 406 [1929]; *E. Cremer* u. *G.-M. Schwab*, ebenda, Abt. A 144, 243 [1929]; *E. Cremer* u. *S. Flügge*, ebenda, Abt. B 41, 453 [1939].

<sup>101</sup>) *A. Eucken* u. *W. Hunsmann*, ebenda, Abt. B 64, 163 [1939]; s. besonders Handbuch der Katalyse, Band IV, Wien 1943.

<sup>102</sup>) *E. F. G. Herington* u. *E. K. Rideal*, Trans. Faraday Soc. 40, 505 [1944].

<sup>103</sup>) *M. Boudart*, J. Amer. chem. Soc. 74, 1531, 3556 [1952].

<sup>104</sup>) *P. B. Weisz*, J. chem. Physics 20, 1483 [1952]; 21, 1531 [1953].

<sup>105</sup>) *H.-J. Engell* u. *K. Hauffe*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 762 [1953].

<sup>106</sup>) *E. K. Rideal* u. *B. M. W. Trapnell*, Discuss. Faraday Soc. 8, 114 [1950].

man nämlich, etwa wegen Verkleinerung der Poren in das Gebiet der Porenverarmung, so muß die Geschwindigkeit stärker sinken als die Oberfläche. Der umgekehrte Effekt, größere Geschwindigkeits- als Oberflächenzunahme, könnte dann unter Umständen, anstatt durch die Entstehung aktiverer Zentren, durch Vergrößerung der Poren und Zunahme des Nutzungsgrades erklärt werden. Doch scheint auch eine Abhängigkeit der Elektronenaffinität und damit der elektronischen Wechselwirkungen von der Kristallgröße zu existieren. Hier zeigt sich deutlich, wie wichtig es ist, den Katalysator nach möglichst vielen Richtungen zu kennzeichnen.

Als besonderer Beweis für die Existenz aktiver Zentren gilt die Tatsache, daß schon Giftmengen, die bei weitem nicht zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche ausreichen, den Katalysator praktisch vollständig vergiften können, wobei angenommen wird, daß das Gift eben nur die aktivsten Zentren, an denen die Reaktion zum größten Teil abläuft, zu vergiften braucht. Wenn der Katalysator porös ist, dann wäre zunächst auch hier die Frage zu prüfen, ob nicht der Fall III oder IV von Bild 2 vorliegt, daß nämlich das Gift bevorzugt an den Porenöffnungen sitzt und darum im Gebiet der Porenverarmung zu einer Geschwindigkeitseinbuße führt, die weit größer ist, als dem bedeckten Bruchteil der Oberfläche entspricht. Weiterhin haben die zahlreichen Arbeiten von E. B. Maxted<sup>107)</sup> über Vergiftungserscheinungen ergeben, daß auch die Giftwirkung ein elektronischer Effekt ist. So wirken z. B. H<sub>2</sub>S oder Mercaptane vergiftend wegen der freien Elektronenpaare am Schwefel, die an freien Niveaus des Katalysators anteilig werden. Sulfone oder Sulfonsäuren aber, die keine freien Elektronenpaare mehr haben, wirken nicht vergiftend. Besetzt die Giftmolekel die für die Reaktion wesentlichen Elektronenniveaus, so fallen diese für die Katalyse aus. Da die einzelnen Niveaus aber für den ganzen Kristall verbindlich sind, so wird verständlich, daß es gar nicht nötig ist, die gesamte Oberfläche mit Giftmolekeln zu bedecken, um die Reaktion zu unterdrücken. Etwas überspitzt mag man sagen: Wenn sich an einem Kristall eine Giftmolekel auf eine Fläche setzt, so macht sich das auch noch auf der gegenüberliegenden bemerkbar.

Ein weiteres Argument für aktive Zentren ist, daß man einen Katalysator, der zwei Reaktionen katalysiert, z. B. Dehydrierung und Dehydratisierung, so vergiften kann, daß die eine ausfällt, die andere aber ungehindert weitergeht. Daraus wird geschlossen, daß die Reaktionen an zwei verschiedenen Zentren vor sich gehen. In einem solchen Fall ist damit zu rechnen, daß auch die Adsorptionskomplexe und die aktivierten Komplexe verschieden sind, d. h., daß es verschiedene Möglichkeiten der Anlagerung an den Katalysator gibt, die dann auch verschiedene Elektronenniveaus in Anspruch nehmen, von denen das eine durch Giftelektronen besetzt sein kann, das andere nicht. Haben die beiden Reaktionen verschiedene Ordnungen, so ist im Gebiet der Porenverarmung auch denkbar, daß die Reaktion höherer Ordnung, die ja eine größere Eindringtiefe braucht, stärker gehemmt ist als die andere, besonders wenn das Gift an den Porenöffnungen sitzt.

Ebenso kann man, wenn zweierlei Arten der aktivierten Adsorption beobachtet werden (die z. B. bei verschiedenen Temperaturen auftreten), statt zwei verschiedener Zen-

tren auch zwei verschiedene Adsorptionszustände annehmen, von denen der eine mehr Aktivierungsenergie braucht als der andere.

Die Situation ist heute wohl so, daß im allgemeinen sich niemand ausschließlich auf den einen oder anderen Standpunkt versteifen wird. Es erscheint am vernünftigsten, beide im Auge zu behalten. Alle Vorstellungen, die wir uns im Gebiet atomarer Bereiche machen, sind letzten Endes immer nur Modellvorstellungen, welche die experimentellen Ergebnisse in ein möglichst einfaches Schema bringen sollen, dessen Aussagewert aber sehr beschränkt ist, wenn wir die Frage stellen wollten, wie es sich „in Wirklichkeit“ verhält. Der große Wert dieser Vorstellungen liegt vielmehr darin, daß sie es ermöglichen, Zusammenhänge zu erkennen und zu deuten, und daß sie Richtlinien geben, nach denen wir die Lösung neu auftretender Probleme in Wissenschaft und Technik zunächst einmal versuchen werden. Ohne sie wären wir auf mehr oder weniger blindes Herumtappen angewiesen.

### Schlußbemerkung

Auf die eingangs gestellten Fragen kann man, angesichts der Kompliziertheit des Gebiets, keine allgemeine Antwort geben. Sicher ist aber, daß eine Katalyse nur dann zustande kommt, wenn zwischen Substrat und Katalysator eine Art Bindung, also eine elektronische Wechselwirkung vorhanden ist. Diese wird ermöglicht durch noch freie, aber relativ leicht besetzbare Elektronenniveaus im Katalysator oder im Substrat oder in beiden. Diese Voraussetzungen sind ganz analog denen für das Zustandekommen einer chemischen Bindung überhaupt. Je stärker die elektronische Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator ist, umso wirksamer scheint der Katalysator zu sein, umso kleiner wird im allgemeinen die Aktivierungsenergie. Man kann ohne Übertreibung sagen, daß das Gebiet der Katalyse in stürmischer Entwicklung begriffen ist. Allein in diesem Jahr fanden nicht weniger als vier große Konferenzen speziell über Katalyse in der westlichen Welt statt (über die östliche ist leider zu wenig zu erfahren). Aus dem kaum zu übersehenden Gebiet wurde nur ein kleiner Teil herausgegriffen, um zu zeigen, an welchen Stellen die Entwicklung weitergegangen ist. Dabei wurden die Gebiete ausgeschlossen, auf denen in den letzten Jahren keine wesentlich neuen Erkenntnisse gewonnen wurden, z. B. das für die Technik so wichtige Gebiet der Träger- und Verstärkerwirkung. Es ist zwar anzunehmen, daß auch die Wirkung von Verstärkern elektronischer Art ist, doch komplizieren sich hier die Verhältnisse so sehr, daß man über das rein Phänomenologische kaum hinausgekommen ist. Hier soll auf eine neuere Zusammenstellung von W. B. Innes<sup>108)</sup> verwiesen werden.

Zuerst sollte gezeigt werden, daß es mit zunehmender Kenntnis über den Aufbau des Festkörpers gelang, den Einfluß der Diffusionseffekte auf die Katalyse exakter zu fassen und auch durch Experimente zu belegen, wenn auch deren Anzahl vorerst noch relativ klein ist. Noch keinerlei experimentelle Anhaltspunkte gibt es z. B. darüber, wie sich Vergiftungen im Gebiet der Porenverarmung auswirken.

Im zweiten Teil kam es darauf an, den älteren Begriff der aktivierten Adsorption in den neueren der Chemisorption einzufügen und die Geschwindigkeit von Adsorptionsvorgängen zu erörtern. Die Frage nach dem Bindungszustand chemisorbierter Molekeln kann noch keineswegs als

<sup>107)</sup> E. B. Maxted, J. chem. Soc. [London] 1945, 763; 1949, 1987; Chem. and Ind. 1951, 242; E. B. Maxted u. A. Marsden, J. chem. Soc. [London], 1945, 766; 1946, 23; E. B. Maxted u. A. G. Walker, ebenda 1948, 1916; E. B. Maxted u. G. T. Bail, ebenda 1952, 4284; E. B. Maxted: Advances in Catalysis 111, New York 1951, S. 129.

<sup>108)</sup> W. B. Innes, Catalysis I, New York 1954, S. 245.



endgültig gelöst gelten, wenn sich auch langsam die Gewichte nach der Seite einer kovalenten Bindung zu schieben scheinen.

Im dritten Teil schließlich wurde im wesentlichen der elektronische Aspekt der katalytischen Wirkung hervorgehoben, der die ältere Auffassung, die Katalysatorwirkung durch die Überschußenergie aktiver Zentren zu erklären, zu einem großen Teil abgelöst hat. Dieser elektronische Aspekt wurde bei der Metallkatalyse entwickelt und ließ sich neuerdings übertragen auf die Katalyse mit Halbleitern und auch auf Katalysatoren ohne ausgeprägte elektronische Fehlordnung.

Mit reinen Kinetikmessungen allein ist wenig getan. Es kommt vielmehr darauf an, die dabei ermittelten Ergebnisse mit anderweitigen Erfahrungen zu vergleichen und die Vorstellungen, die wir uns von der Wirksamkeit eines Katalysators machen, von allen nur möglichen Seiten her

zu überprüfen. Freilich nützt es dabei relativ wenig, wenn von einem Katalysator am einen Institut das Kontaktpotential, am andern der Widerstand, am dritten die Porosität, am vierten das magnetische Moment usw. untersucht werden, jedesmal mit einer selbst dargestellten und darum jedesmal wieder etwas anderen Substanz, so daß die Befunde der verschiedenen Stellen immer nur mit gewissen Einschränkungen zueinander in Beziehung gesetzt werden können. Das Ziel wäre, jeweils ein und dieselben Substanzen möglichst vielseitig an einem Institut zu untersuchen, also eher eine Vertiefung der Erkenntnisse an wenigen Systemen anzustreben, als eine Verbreiterung der Erfahrung mit vielen Systemen. Nur dann werden die heute zur Verfügung stehenden experimentellen Möglichkeiten auch wirklich ausgenützt. Besonders im Ausland, so scheint es, wird dieser Weg in zunehmendem Maße beschritten.

Eingegangen am 2. August 1956 [A 758]

## Die Bedeutung des Fermi-Potentials von Katalysatoren und die Anwendung des Bändermodells in der heterogenen Katalyse

Von Prof. Dr. K. HAUFFE\*)

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt-Höchst

Der elektronische Schichtaustauschmechanismus wird durch ein zweidimensionales Energiebänder-Modell beschrieben, an Hand dessen man für eine bestimmte Reaktion einen p- oder n-Typ-Katalysator wählen kann und aus dem man ersieht, wann Fremdstoffdotierungen zweckmäßig sind.

In einer zusammenfassenden Darstellung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß der Reaktionsmechanismus heterogen katalysierter Reaktionen von Art und Konzentration der Elektronenfehlordnung abhängt. Es wurden quantitativ auswertbare Beziehungen über den, jede echt katalysierte Reaktion einleitenden Chemisorptionsvorgang abgeleitet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. An einfachen Reaktionen, besonders am  $N_2O$ -Zerfall und an der CO-Oxydation, wurde die elektronische Wechselwirkung zwischen den reagierenden Molekeln und den Elektronenfehlordnungsstellen in nichtmetallischen festen Katalysatoren aufgezeigt und durch Experimente belegt. Aus dieser Darstellung ging hervor, daß für bestimmte Reaktionen nur eine bestimmte Gruppe von Oxyden, Sulfiden usw. wirksam ist, die in unmittelbarem Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften bzw. der Art und dem Ausmaß der Elektronenfehlordnung steht. So wird z. B. der  $N_2O$ -Zerfall eindeutig besser durch solche Oxyde katalysiert, die Defektelektronen im Valenzband aufweisen, während Oxyde mit freien Elektronen im Leitungsband schlechte Katalysatoren sind. Für die CO-Oxydation ist die Situation die gleiche. Hingegen werden andere Reaktionen, wie z. B. Dehydrierungsreaktionen bevorzugt durch Oxyde und Sulfide mit freien Elektronen katalysiert. Im folgenden bezeichnen wir die Katalysatoren mit Defektelektronen als p-Typ-Katalysatoren und diejenigen mit freien Elektronen als n-Typ-Katalysatoren in Anlehnung an die Bezeichnungsweise der Halbleiterphysiker, die z. B. Oxyde mit Defektelektronen als p-Typ-Halbleiter und solche mit freien Elektronen als n-Typ-Halbleiter bezeichnen.

Die mit jeder Katalyse verbundene elektronische Wechselwirkung ist von primärer Bedeutung, während Größe und Gestalt der Katalysator-Oberfläche wohl für eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wichtig, aber von zweitrangiger Bedeutung ist. Dies dürfte vielleicht aus der folgenden Tatsache verständlich werden. Beim heterogen katalysierten  $N_2O$ -Zerfall kann die Oberfläche des als Katalysator verwandten  $Fe_2O_3$  oder  $SiO_2$  noch stark zerklüftet und vergrößert werden, ohne auch nur annähernd die guten katalytischen Eigenschaften des NiO mit hinlänglich „glatter“ Oberfläche zu erreichen.

Der experimentelle Nachweis der elektronischen Wechselwirkung zwischen Katalysator und reagierenden Gasen wurde schon 1938 von Wagner und Hauffe<sup>2)</sup> für den  $N_2O$ -Zerfall und die CO-Oxydation an NiO und CuO erbracht. Erst 10 Jahre später wurde die Frage von anderen Autoren, insbes. von Garner<sup>3)</sup>, Schwab<sup>4)</sup> und Taylor und Mitarbeitern<sup>5)</sup> an nichtmetallischen Katalysatoren erneut aufgegriffen. Ein unmittelbarer Beweis für die elektronische Wechselwirkung und die Art der Elektronenfehlordnung im Katalysator wurde aber erst durch die neuen Arbeiten von Hauffe<sup>6)</sup>, Schwab und Mitarbeitern<sup>4)</sup> geliefert. In der neuesten Literatur<sup>7)</sup> wird von dieser Vorstellung immer mehr Gebrauch gemacht. Leider haben auch einige

<sup>2)</sup> C. Wagner u. K. Hauffe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chemie 44, 172 [1938].

<sup>3)</sup> W. E. Garner, I. J. Gray u. F. S. Stone, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 197, 294 [1949]; W. E. Garner, F. S. Stone u. P. F. Tiley, ebenda 211, 472 [1952]; R. M. Dell, F. S. Stone u. P. F. Tiley, Trans. Faraday Soc. 49, 201 [1953].

<sup>4)</sup> G. M. Schwab u. J. Block, Z. physik. Chem. 1, 42 [1954]; G. M. Schwab in: Physics of Semiconductor Surfaces, Philadelphia University Press, im Druck.

<sup>5)</sup> H. S. Taylor, Disc. Faraday Soc. 8, 9 [1950]. — M. Boudart, J. Amer. chem. Soc. 74, 1531 [1952]; Ind. Engng. Chem. 45, 898 [1953]; G. Parravano u. M. Boudart, Chemisorption and Catalysis on Oxide Semiconductors, in Advances in Catalysis, VII, New York 1955, S. 47.

<sup>6)</sup> K. Hauffe, R. Glang u. H.-J. Engell, Z. physik. Chem. 201, 221 [1952].

<sup>7)</sup> Siehe auch die Arbeiten in Advances in Catalysis VII, New York 1955.

\*) Walter Schottky zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet. — Der Inhalt dieser Arbeit wurde bisher nur in den USA (Conference on the Physics of Semiconductor Surfaces, in Philadelphia und Gordon Catalysis Conference, New London im Juni 1956) vorgetragen.

<sup>1)</sup> K. Hauffe, diese Zeitschr. 67, 189 [1955].