

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].

Autoren durch zu primitive Kommentare die eroberte Position eher verdunkelt als verbessert. Für ein erfolgreiches Studium der elektronischen Wechselwirkung in der heterogenen Katalyse ist eine vertiefte Kenntnis der Elektronentheorie der Halbleiter erforderlich. In allen bisherigen Arbeiten bleibt jedoch die Frage offen, warum die eine zu katalysierende Reaktion besser durch einen p-Typ- und die andere wirkungsvoller durch einen n-Typ-Katalysator beschleunigt wird. Ferner bleibt unklar, warum einmal ein Fremdstoffzusatz in kleinen Mengen zum Grundkatalysator eine Verbesserung bzw. Verschlechterung und zum anderen keinerlei Änderungen der katalytischen Eigenschaften bewirkt. Diese Frage soll in dieser Arbeit geklärt werden. Sie ist von unmittelbarer Bedeutung für die Auswahl und Entwicklung gut arbeitender Katalysatoren. Durch ihre Beantwortung wird den in der Industrie arbeitenden Fachkollegen gezeigt, auf welche Weise man die geeigneten Katalysatoren für technisch interessante Reaktionen auffinden kann.

### Fermi-Potential des Katalysators und Reaktionsmechanismus

Wir bezeichnen im folgenden die heterogene Katalyse mit Elektronenaustausch als „elektronische Schichtaustauschkatalyse“, um sie von Fällen zu unterscheiden, in denen die heterogen zu katalysierende Elektronenreaktion nur durch Schwellenniedrigung durch Oberflächenstreuung erfolgt, ohne vorübergehende Elektronenabgabe an eine oberflächliche Schicht des Katalysators. Diese wollen wir als „heterogene Polarisationskatalyse“ nebenbei im Auge behalten. Hier beschränken wir uns auf Katalysatoren, bei denen zwischen Reaktionsgas und Katalysator ein direkter Elektronenaustausch stattfindet<sup>8)</sup>. Diese häufig auftretende Schichtaustauschkatalyse ist im gegenwärtigen Stadium der Forschung leichter einer quantitativen Behandlung zugänglich als die durch elektronische Polarisationserscheinungen verursachte Katalyse. Da die Elektronentheorie der Metalle für einen Chemiker erheblich schwieriger zu handhaben ist als die der Halbleiter (z. B. Oxyde, Sulfide und deren Mischphasen), wo der Mechanismus des Elektronenaustausches sich durch Gesetzmäßigkeiten (Boltzmann-Statistik, ideales Massenwirkungsgesetz und elektrochemische Thermodynamik) beschreiben läßt, die der Gedankenwelt der Chemiker bereits vertraut sind, wird man die weitere Einschränkung, gegenwärtig nur „halbleitende“ Katalysatoren für die folgenden Betrachtungen heranzuziehen, verstehen.

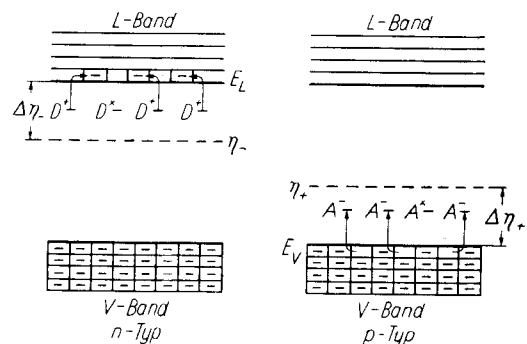
Art und Ausmaß der Elektronenfehlordnung hängt mit der Nichtstöchiometrie der Katalysatoren zusammen. Durch Einbau anderswertiger Ionen in das Gitter des Katalysators kann man dessen Fehlordnungskonzentration bis zu mehreren Zehnerpotenzen ändern<sup>1)</sup>. Rigorose Reaktionsverhältnisse (wie z. B.  $H_2$  auf  $NiO$ , z. B. während einer Dehydrierung) ausgenommen<sup>9)</sup>, wird man bei einem p-Typ-Katalysator ( $NiO$ ,  $Cu_2O$ ,  $Bi_2O_3$  usw.) nur mit einem Elektronenaustausch zwischen der eintreffenden Molekel und dem Valenzband und bei einem n-Typ-Katalysator ( $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  usw.) nur mit dem Leitungsband zu rechnen haben. Hierbei wird die Richtung des Elektronenübergangs durch die relative Lage des Fermi-

Potentials bzw. der Bandkanten und der Elektronenaustauschniveaus (auch als Umladungsniveau bezeichnet) der während der Katalyse an der Oberfläche auftretenden Molekelsorten bestimmt sein.

Wir werden an Hand der CO-Oxydation, wo besonders aufschlußreiche Messungen von Schwab und Block<sup>4,10)</sup> vorliegen, die quantitativen Zusammenhänge dieses elektronischen Wechselspiels während der Katalyse ableiten.

### Das Bändermodell:

Der Halbleiter-Physiker verwendet zur Charakterisierung des elektronischen Zustandes fester Körper ein Energie-Termschema, das sogenannte Bändermodell. Hier wird der Halbleiter charakterisiert durch ein verbotenes Energieband, das nicht durch freie Elektronen besetzt werden kann. Unterhalb des verbotenen Bandes erstreckt sich das Valenzband, dessen Energiewerte am absoluten Nullpunkt der Temperatur alle mit Elektronen aufgefüllt sind. Oberhalb des verbotenen Bandes (Bild 1) liegt



[A 761.1]

Bild 1

Fermi-Potential und Energieniveaus der freien Elektronen und Donatoren im n-Typ-Halbleiter bzw. der Defektelektronen und Akzeptoren im p-Typ-Halbleiter<sup>11)</sup>

das Leitungsband, das am absoluten Nullpunkt der Temperatur gänzlich unbesetzt ist. Für nichtstöchiometrisch aufgebaute Halbleiter wird der Metallüberschuß bzw. Nichtmetallunterschluß durch Donatoren  $D^+$  bzw.  $D^\times$  und der Metallunterschluß durch Akzeptoren  $A^-$  bzw.  $A^\times$  im Bändermodell gekennzeichnet. Durch Temperaturerregung können im n-Typ-Halbleiter bzw. -Katalysator die Donatoren, die energetisch unterhalb der Leitungsbandkante lokalisiert sind, dissoziieren und Elektronen in das Leitungsband abgeben, wo sie frei beweglich sind. Analog können die Akzeptoren im p-Typ-Halbleiter, die energetisch oberhalb der Valenzbandkante lokalisiert sind, Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen. Die in diesem entstehenden Elektronenlöcher, die Defektelektronen, sind frei beweglich und benehmen sich wie positiv geladene Elektronen. Wir können häufig in guter Näherung annehmen, daß bereits im Bereich der Arbeitstemperatur der Katalyse alle Donatoren bzw. Akzeptoren dissoziiert sind, so daß wir also für die folgende Betrachtung eine Störstellenreserve außer Acht lassen können. Den Fall der Eigenfehlordnung der des öfteren in stöchiometrisch aufgebauten Kristallen beobachtet wird und der durch einen direkten Elektronenübergang aus dem Valenz- ins Leitungsband gekennzeichnet ist, wollen wir hier nicht behandeln.

<sup>8)</sup> Ein direkter Austausch von Elektronen zwischen einem reagierenden Gas sowohl an Halbleiter- wie Metalkatalysatoren konnte in zahlreichen Fällen durch elektrische Messungen nachgewiesen werden (vgl. <sup>1)</sup> u. R. Suhrmann, diese Ztschr. 63, 244 [1951]; Advances in Catalysis VII, New York 1955, S. 303 ff.).

<sup>9)</sup> Über Elektronenfehlordnungs-inversion in Raumladungs-Randschichten halbleitender Katalysatoren, verursacht durch Reaktionsgase mit starker Elektronenabgabe bzw. -aufnahme, siehe K. Hauffe, G. Micus u. E.-G. Schlosser, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 67, Heft 1 [1957], im Druck.

<sup>10)</sup> J. Block u. H. Chon, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges. physik. Chemie 60, 912 [1956].

<sup>11)</sup> Beim n-Typ-Halbleiter liegt das Fermi-Potential  $\eta_+$  oberhalb und beim p-Typ-Halbleiter  $\eta_-$  unterhalb der Mitte ( $\equiv$  Eigenhalb-leitungspotential) der verbotenen Zone. Bei stärkerer Nichtstöchiometrie bzw. Dotierung des Halbleiters befindet sich das Fermi-Potential zwischen Leitungsbandkante und Donatorniveau bzw. zwischen Valenzbandkante und Akzeptorniveau.

### Fermi-Potential:

Das in der Darstellung verwandte *Fermi*-Potential, dessen Wert für den Elektronenaustausch häufig von Bedeutung ist, entstammt der Halbleiterphysik und ist nach *Schottky*<sup>12)</sup> nichts anderes als das elektrochemische Potential der Elektronen  $\eta_-$  bzw. der Defektelektronen  $\eta_+$ . Es ist definiert als Summe des chemischen  $\mu$  und elektrischen Potentials  $V$ .

$$\text{Fermi-Potential} = \eta_- = \mu_{\ominus} + V \text{ bzw. } -\eta_+ = -(\mu_{\oplus} - V) \quad (1)$$

( $\mu_{\ominus} = -\mu_{\oplus}$  = chemisches Potential in eV-Zählung<sup>13)</sup>). Es läßt sich zeigen, daß diese Größe eine ortsunabhängige Konstante ist, und hierin liegt ihre Bedeutung. Wenn  $E_L$  das Elektronenpotential an der Leitungsbandkante ist, dann erhalten wir für das elektrochemische Potential der Elektronen im n-Typ-Katalysator:

$$\eta_- = E_L + \mathfrak{N} \ln \frac{n}{n_0} + V_D \quad (2)$$

$\mathfrak{N}$  ist das Spannungsäquivalent der thermischen Energie ( $\mathfrak{N} = kT/e$ ),  $e$  die Elementarladung,  $n$  die Elektronenkonzentration,  $n_0$  die Entartungskonzentration der Elektronen und  $V_D$  das Diffusionspotential ( $\equiv$  elektrische Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und Halbleiterinnern, verursacht durch Raumladungen). Für  $n_0$  liefert die *Fermi*-Statistik einen Wert von der Größenordnung  $10^{19}$  je  $\text{cm}^3$ . Gl. (2) gilt in guter Näherung, solange  $n < n_0$  ist. Wie wir sehen, liegt  $\eta_-$  unterhalb der Leitungsbandkante und nähert sich dieser mit steigender Elektronenkonzentration. Im folgenden bezeichnen wir den Abstand der Leitungsbandkante vom *Fermi*-Potential mit

$$\Delta\eta_- = E_L - \eta_- + V_D = \mathfrak{N} \ln \frac{n_0}{n} \quad (3)$$

Entsprechend zu (2) und (3) erhält man für das elektrochemische Potential der Defektelektronen im p-Typ-Katalysator mit  $E_V$  als Elektronenpotential an der Valenzbandkante (s. Bild 1):

$$\eta_+ = E_V - \mathfrak{N} \ln \frac{p}{p_0} + V_D \quad (4)$$

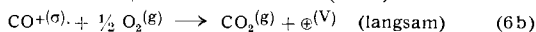
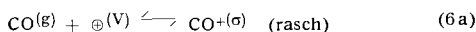
( $p$  bzw.  $p_0$  = Konzentration bzw. Entartungskonzentration der Defektelektronen). Sinngemäß bezeichnen wir den Abstand des *Fermi*-Potentials von der Valenzbandkante mit:

$$\Delta\eta_+ = \eta_+ - E_V - V_D = \mathfrak{N} \ln \frac{p_0}{p} \quad (5)$$

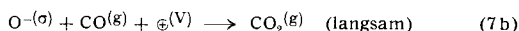
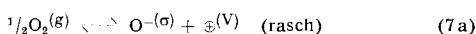
### Reaktionsmechanismus der CO-Oxydation:

Für das gewählte Beispiel der CO-Oxydation haben wir grundsätzlich die folgenden Reaktionsmöglichkeiten zu berücksichtigen:

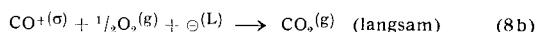
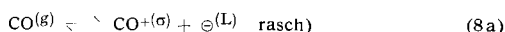
Im Falle eines p-Typ-Katalysators, z. B. NiO:



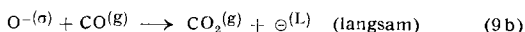
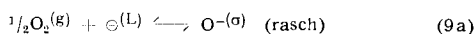
oder:



Im Falle eines n-Typ-Katalysators, z. B. ZnO:



oder



<sup>12)</sup> W. Schottky: Statistische Halbleiterprobleme, in: Halbleiterprobleme Bd. 1, Braunschweig 1954, S. 139 ff.

<sup>13)</sup> In der vorliegenden Betrachtung sind die Minoritätsträger, also z. B. die Defektelektronen im n-Typ-Katalysator vernachlässigt. Demzufolge müßten wir in Gl. (1) von quasi-Fermi-Potentialen oder „imrefs“ sprechen (siehe Fußnote 9)).

Das Symbol (g) bzw. ( $\sigma$ ) bedeutet, daß die betreffende Molekel aus der Gasphase stammt bzw. an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert ist<sup>14)</sup>. (L) bedeutet ein im Leitungsband vorhandenes Elektron  $\ominus$  und (V) ein im Valenzband vorhandenes Defektelektron  $\oplus$ .

### Reaktion am n-Typ-Katalysator

Der Reaktionsablauf im Falle der CO-Oxydation soll hier durch die Teilvorgänge (8) bis (9) gegeben sein. Da die je nach Reihenfolge der „Zustände mit Elektron“ ( $\bullet$ ) und „ohne Elektron“ ( $\circ$ ) mit  $E_{\bullet\circ}$  und  $E_{\circ\bullet}$  bezeichneten elektronischen Austausch-Niveaus („Umladungsterme“) der Molekeln CO und  $\text{O}_2$  mit  $E_{\bullet\circ}^{\text{CO}}$  und  $E_{\circ\bullet}^{\text{O}_2}$  bzw. der Teilvorgänge (9b) und (8b) mit  $E_{\bullet\circ}^{\text{O}_2}$  und  $E_{\circ\bullet}^{\text{CO}}$  festliegen<sup>15)</sup>, kommt es darauf an, das *Fermi*-Potential  $\eta_-$  im n-Typ-Katalysator so zu verändern, daß der anfänglich energetisch ungünstige Elektronenaustausch — entweder Abgabe oder Aufnahme von Elektronen vom bzw. zum Leitungsband — beschleunigt wird. In Bild 2 und 3 sind einige interessante Grenzfälle dargestellt. Jedoch ist nicht in allen Fällen die Lage des *Fermi*-Potentials zu den elektronischen Austauschniveaus entscheidend. Vielmehr kann auch die Lage der Leitungsbandkante zu den Austauschniveaus maßgebend werden.

Wie man aus der Geschwindigkeitsgleichung für die elektronische Umladung  $\bullet \rightarrow \circ + \ominus$  im Sollsinn der Reaktion (8a) bzw. (9b) erkennt, die wir folgendermaßen formulieren:

$$\left( \frac{dn_{\bullet}}{dt} \right)_{\text{L-Band}} = - \left( \frac{dn_{\bullet}}{dt} \right)_{\text{L-Band}} = r_{\text{th}\bullet} n_{\bullet} - \alpha_n n_{\bullet} n_0, \quad (10)$$

$n_{\bullet}$  und  $n_0$  sind die Oberflächenkonzentrationen der chemisorbierten Molekeln mit elektronisch besetzten und leeren Zuständen und  $r_{\text{th}\bullet}$  der thermische Emissionskoeffizient;  $\alpha_n$  ist ein statistischer Wiedervereinigungskoeffizient (siehe unten).

kann daher im Falle einer merklichen Rückreaktion z. B. die Chemisorption von CO nach (8a) durch die Abnahme der Konzentration der freien Elektronen  $n$  ( $\sim \exp \mu_{\ominus}/\mathfrak{N}$ ) merklich günstiger werden. Ist jedoch die Hinreaktion im obigen Sollsinn,  $\bullet \rightarrow \circ + \ominus$ , allein maßgebend, wie dies nach (9b) zu erwarten ist, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration der chemisorbierten Sauerstoff-Ionen  $n_{\bullet}$  und von der thermischen Emission der Elektronen ins Leitungsband  $r_{\text{th}\bullet}$  abhängig, d. h. in diesem Fall ist die Lage des *Fermi*-Potentials in Bild 2 ohne Bedeutung. Für den speziellen Fall (9b) erhalten wir:

$$- \left( \frac{dn_{\bullet}}{dt} \right)_{\text{L-Band}} = k_1 r_{\text{th}\bullet} n_{\bullet} p_{\text{CO}} \quad (11)$$

wo  $k_1$  eine kinetische Konstante und  $p_{\text{CO}}$  den CO-Partialdruck bedeuten. Für die thermische Emission  $r_{\text{th}\bullet}$  von Elektronen in den Katalysator der auf die Oberfläche auftreffenden CO-Molekeln bzw. der auf ihr chemisorbierten  $\text{O}^-$  gilt die bekannte Beziehung

$$r_{\text{th}\bullet} = \alpha_n K_n = \alpha_n n_0 \exp(-\Delta E_{\bullet\circ}/\mathfrak{N}) \quad (12)$$

die sich aus dem Vergleich der kinetischen Gleichgewichtsbedingung:

$$r_{\text{th}\bullet} n_{\bullet} = \alpha_n n_{\bullet} n_0 \quad (12a)$$

und der thermodynamischen:

$$\frac{n_{\bullet} n_0}{n_{\circ}} = K_n = n_0 \exp(-\Delta E_{\bullet\circ}/\mathfrak{N})$$

<sup>14)</sup> Entsprechend der weiter oben mitgeteilten Annahme eines Elektronenaustausches betrachten wir den des öfteren realisierten Grenzfall der Chemisorption der Molekel in Ionenform, wofür wir den Begriff Ionosorption gewählt haben.

<sup>15)</sup> Die E-Werte bedeuten hier den Abstand von der L-Bandkante. Für einen gegebenen Oberflächenkomplex ist natürlich die Lage der Umladungsterme von der Reihenfolge  $\bullet \circ$  oder  $\circ \bullet$  unabhängig. Diese Kennzeichnungen haben jedoch reaktionskinetische Bedeutung; sie geben an, auf welchen Umladungstyp es bei dem gegebenen Reaktionssinn ankommt.

ableiten läßt. ( $\alpha_n$  statistischer Koeffizient der ( $n$ ,  $\text{CO}_2$ )-Wiedervereinigung,  $n_0$  die Flächendichte der  $\text{CO}^{+(\sigma)}$  bzw.  $\text{O}_2(\text{ads})$ ,  $\Delta E_{\bullet}$  Abstand des Terms  $E_{\bullet\circ}$  von der Leitungsbandkante  $E_L$ ). Es ist also  $e_{\text{th}\bullet}$  nicht von der Lage  $\eta_-$  abhängig, sondern nur vom Abstand  $E_L - E_{\bullet\circ} = \Delta E_{\bullet}$  (Bild 2). Wird also im oben geforderten Soll-Sinn der Reaktion eine  $\ominus$ -Emission ins Leitungsband verlangt, so ist

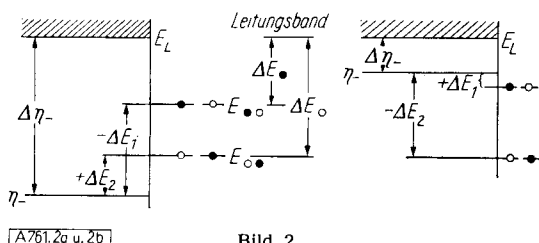


Bild 2

Schematische Darstellung der Lagen des Fermi-Potentials im n-Typ-Katalysator und der Austausch-Niveaus der Molekeln  $E_{\bullet\circ}$  und  $E_{\circ\bullet}$  an der Oberfläche. a) ZnO, rein, b) ZnO mit kleiner  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Dotierung

diese Hinreaktion völlig unabhängig von  $\eta_-$ . Nur wenn eine Rückreaktion ins Spiel kommt, wird diese von  $\eta_-$  abhängig (proportional  $n$ ) und macht dadurch die Lage von  $\eta_-$  in Bild 2a ungünstig. Unter Beachtung von (12) erhalten wir für Hin- und Rückreaktion (10):

$$-\left(\frac{dn_{\bullet}}{dt}\right)_{\text{Reaktion}} = \alpha_n n^0 \{ n_{\bullet} \exp(-\Delta E_{\bullet}/\mathcal{D}) - n_{\circ} \exp(-\Delta \eta_-/\mathcal{D}) \} \quad (13)$$

$\bullet \rightarrow \circ + \ominus$

mit  $\Delta \eta_- = E_L - \eta_-$  (Bild 2). Hieraus folgt z. B., daß die Senkung von  $\eta_-$  nur bei zu langsamer Weiterreaktion der  $n_{\circ}$  (d. h. der  $\text{CO}^{+(\sigma)}$  bzw. der  $\text{O}_2$ ) Bedeutung hat ( $n_{\circ}$  groß), und zwar nur, wenn beide Terme nahezu gleich sind, also die Umladungsreaktion,  $\bullet \rightarrow \circ + \ominus$ , nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist. Um den Sachverhalt nicht zu sehr zu komplizieren, geht die Diskussion der folgenden Schemata davon aus, daß in allen Fällen die dem Soll-sinn entgegengesetzte Rückreaktion zu vernachlässigen ist; nur dann ist ja die entsprechende Hinreaktion geschwindigkeitsbestimmend.

Will man sich jedoch zunächst nicht auf die Betrachtung der einseitigen Sollreaktionen (unter Annahme kleiner Rückreaktionen) beschränken, sondern eine allgemeinere Betrachtung vorziehen, so ist die resultierende Reaktion im Soll-sinn in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Sollreaktion und der zur Verfügung stehenden Arbeitsfähigkeit der Reaktion in die Darstellung einzubeziehen. Derartige Betrachtungen wurden in erweiterter Form von Schottky (interner Bericht vom 14. 2. 1956) angestellt. Schreiben wir für die verfügbare Arbeit einer Reaktion:

$$\mathcal{R}^A = (\Sigma v \mu)_{\text{Ende}} - \Sigma v' \mu'_{\text{Anfang}},$$

wobei  $\Lambda$  die Laufzahl der effektiven Reaktion, z. B.  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ , kennzeichnet, so ergibt sich der entsprechende Ausdruck für die Umladungsreaktion:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}^A &= \mu_{\ominus} - (\mu_{\bullet} - \mu_{\circ}) = E_L - \Delta \eta_- - (E_{\bullet\circ} - \mathcal{D} \ln \left( \frac{n_{\circ}}{n_{\bullet}} \right)) \\ &= \Delta E_{\bullet} - \Delta \eta_- + \mathcal{D} \ln \frac{n_{\circ}}{n_{\bullet}}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt der für das Konzentrationsverhältnis  $n_{\circ}/n_{\bullet}$  der elektronisch leeren und besetzten Zustände maßgebende Ausdruck:

$$n_{\circ} = n_{\bullet} \exp(\mathcal{R}^A - \Delta E_{\bullet} + \Delta \eta_-)/\mathcal{D}. \quad (14)$$

Damit erhält man aus (13):

$$-\left(\frac{dn_{\bullet}}{dt}\right)_{\text{Reaktion}} = \alpha_n n^0 n_{\bullet} \exp(-\Delta E_{\bullet}/\mathcal{D}) \{ 1 - \exp(\mathcal{R}^A/\mathcal{D}) \}. \quad (15)$$

$\bullet \rightarrow \circ + \ominus$

Hier muß also für den spontanen Reaktionsablauf im Soll-sinn der Hinreaktion,  $\bullet \rightarrow \circ + \ominus$ , immer  $\mathcal{R}^A < 0$  sein. Wie man aus (15) erkennt, ist die Hinreaktionsgeschwindigkeit bei vorgegebenen  $n_{\bullet}$  und  $\Delta E_{\bullet}$  nur abhängig von der zur Verfügung stehenden Arbeitsfähigkeit  $\mathcal{R}^A$  der Reaktion und unabhängig vom Fermi-Potential. Ferner sieht man, daß, sobald sich ein merklicher Teil der im ganzen verfügbaren freien Energie ( $\gg \mathcal{D}$ ) auf die betreffende Reaktion legt, immer nur die Hinreaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist.

Entsprechend Bild 2b kann nur bei höherem Fermi-Potential eine Aktivierungsenergie für die  $\ominus$ -Emission auftreten.

Die ankommenden CO werden „sofort“ entladen. Die Rückreaktion führt nur zu verschwindender Wiederbesetzung. Im Fall von Bild 2b kann gemäß (12)  $e_{\text{th}\bullet} = \alpha_n K_n$  mit  $\exp(-\Delta E_{\bullet}/\mathcal{D})$  sehr klein werden. Die Rückreaktion  $\alpha_n n_{\circ}$  erfolgt bei  $\eta_- > E_{\bullet\circ}$  sehr rasch. Wenn jedoch  $n_{\circ}$  noch schneller durch Weiterreaktion verschwindet (z. B. gemäß (8b)), tritt auch hier die Rückreaktion zurück. Entsprechend der Gleichgewichtsbedingung (12a) bleibt zwar  $n_{\bullet}:n_{\circ} \gg 1$ , aber das führt nur von der primären Lebensdauer der  $n_{\bullet}$  her. Unter diesen Bedingungen wird  $e_{\text{th}\bullet}$  und damit  $\Delta E_{\bullet}$ , in weiten Grenzen unabhängig vom Fermi-Potential, zeitbestimmend. Es hat also hier auch eine V- oder Dotierungsänderung<sup>16)</sup> auf den Prozeß keinen Einfluß.

Bei geschwindigkeitsbestimmender Chemisorption von  $\text{O}_2$  oder kombinierter Weiterreaktion (8b), die nicht vom Emissions- sondern vom Rekombinationstyp ist, wird eine Dotierung, z. B. von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in ZnO (Bild 2b) in geeigneten Mengen infolge Verschiebung des Fermi-Potentials nach „oben“ eine Reaktionsbeschleunigung verursachen, wenn hierbei  $\Delta E_2 = \eta_- - E_{\circ\bullet}$  möglichst groß wird. Dieser Sachverhalt wird verständlich, wenn man die für die Umladung der Weiterreaktion (8b), also  $\circ + \ominus \rightarrow \bullet$ , maßgebende Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\left(\frac{dn_{\circ}}{dt}\right)_{\text{Weiterreaktion}} = \alpha_n n_{\circ} n_{\circ} - e_{\text{th}\bullet} n_{\bullet} \quad (16)$$

hinschreibt, die z. B. für die CO-Oxydation bei Vernachlässigung der Rückreaktion folgendermaßen lautet:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dn_{\circ}}{dt}\right)_{\text{Weiterreaktion}} &= k_2 \alpha_n n_{\circ} p_{\text{O}_2}^{1/2} \\ &= k_2 \alpha_n n_{\circ} n^0 \exp(-\Delta \eta_-/\mathcal{D}) p_{\text{O}_2}^{1/2}. \end{aligned} \quad (16a)$$

bzw.

Wie man erkennt, ist die Hinreaktion der Weiterreaktion vom Rekombinationstyp, wo die Konzentration der freien Elektronen  $n$  und damit das Fermi-Potential  $\eta_-$  bzw.  $\Delta \eta_-$  maßgebend wird. Analog zu (13) erhalten wir:

$$-\left(\frac{dn_{\circ}}{dt}\right)_{\text{Weiterreaktion}} = \alpha_n n^0 \{ n_{\circ} \exp(-\Delta \eta_-/\mathcal{D}) - n_{\bullet} \exp(-\Delta E_{\circ}/\mathcal{D}) \}. \quad (17)$$

Es kommt also für die erfolgreiche Katalyse einer Reaktion darauf an, geeignete n-Typ-Katalysatoren mit einem  $E_L$ , das zu  $E_{\bullet\circ}$  günstig liegt (d. h.  $\Delta E_{\bullet} = E_L - E_{\bullet\circ}$  sehr klein), auszuwählen, wenn ein Teilvorgang mit einer Elektronenemission,  $\bullet \rightarrow \circ + \ominus$ , wie z. B. (8a) oder (9b) geschwindigkeitsbestimmend ist, oder geeignete n-Typ-Katalysatoren mit Dotierungen höherwertiger Kationen (z. B.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in ZnO,  $\text{WO}_3$  in  $\text{TiO}_2$ ) zu wählen, wenn ein Teilvorgang vom Rekombinationstyp, wie z. B. (8b) oder (9a), geschwindigkeitsbestimmend ist. Mit den Beziehungen (13) und (17) und der häufig realisierbaren Aussage,

<sup>16)</sup> Unter V-Änderung verstehen wir im Sinne der Randschichttheorie der Chemisorption eine Änderung des Diffusionspotentials, verursacht durch Raumladungserscheinungen im oberflächennahen Bereich des Katalysators. Unter Dotierung ist der Zusatz kleinster Mengen anderswertiger Ionen in das Gitter des „reinen“ Katalysators gemeint. Näheres findet man in der unter 1) zitierten Arbeit.

daß nur die Hinreaktionen zu berücksichtigen sind, dürften die Voraussetzungen zum Verständnis geschaffen sein, wo eine Dotierung des Katalysators mit Fremationen sinnvoll ist und wo sie keinen Erfolg bringen kann.

### Reaktionen am p-Typ-Katalysator

Wie man aus zahlreichen Versuchsergebnissen schließen darf — und z. B. auch aus der von Schwab und Block<sup>4)</sup> untersuchten CO-Oxydation an n- und p-Typ-Katalysatoren —, zeigt ein n-Typ-Katalysator für bestimmte Reaktionen, wie z. B. für den N<sub>2</sub>O-Zerfall<sup>6)</sup>, trotz Veränderung seines *Fermi*-Potentials  $\eta_-$  infolge Dotierung bei weitem nicht die guten katalytischen Eigenschaften, die ein reiner, nicht dotierter, p-Typ-Katalysator von Hause aus mitbringt. Die Ursache ist im Sinne der obigen Darstellung unter Hinzuziehung des vereinfachten Energieschemas dahingehend zu verstehen, daß für zahlreiche Reaktionen der Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, der mit einer Elektronenabgabe an den Katalysator verknüpft ist. Dieser Teilschritt kann bei zu ungünstig liegenden Leitungsbandkanten in n-Typ-Katalysatoren aber nur dann beschleunigt werden, wenn wir zu p-Typ-Katalysatoren übergehen, wo bei genügender Geschwindigkeit von z. B. Teilvorgang (7a) der langsame elektronenliefernde Schritt (7b) jetzt vom Rekombinationstyp,  $\bullet + \oplus \rightarrow \circ$ , wird, und damit maßgebend abhängig vom Ausdruck  $\alpha_p p n_{\bullet}$ . Die Geschwindigkeit des Teilschrittes (7b) wird also proportional  $p$  und damit abhängig vom *Fermi*-Potential des Katalysators, aber in weiten Grenzen unabhängig von  $\Delta E_{\bullet}$  (Bild 3). Da die Defektelektronenkonzentration  $p$  durch Einbau niederwertiger Ionen in einen p-Typ-Kata-

Hier bedeutet  $\Delta\eta_+ = \eta_+ - E_V$  und  $\Delta E_{\bullet} = E_{\bullet\circ} - E_V$  mit  $E_V$  dem Energieniveau der Valenzbandkante (Bild 3). Ferner ist  $\alpha_p$  der statistische Koeffizient der ( $p, O_{\bullet}$ )-Wiedervereinigung und  $e_{thO}$  die thermische Emission von Defektelektronen ins Valenzband. Wie man erkennt, ist die Hinreaktion vom Rekombinationstyp und damit von der Defektelektronenkonzentration  $p$  bzw. vom *Fermi*-Potential  $\eta_+$  abhängig. Da im Falle der CO-Oxydation die Rückreaktion von (7b) ohne Bedeutung ist, kann das 2. Glied in der Klammer von (19) vernachlässigt werden und (18a) ist in guter Näherung gültig und in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund: Reaktionsgeschwindigkeit  $\sim p \cdot p_{CO}$ <sup>4)</sup>.

Sollte hingegen Teilvorgang (6b) oder (7a) geschwindigkeitsbestimmend sein, also  $\circ \rightarrow \bullet + \oplus$ , so ist bei alleiniger Hinreaktion die für den Reaktionsablauf maßgebende Defektelektronenemission  $e_{thO} n_{\circ} = \alpha_p n_{\circ} \exp(-\Delta E_{\circ}/\mathcal{M})$  unabhängig vom *Fermi*-Potential und damit unabhängig von Dotierungen. Allein entscheidend ist dann die Lage der Valenzbandkante  $E_V$  zu der des Umladungsterms  $E_{\circ\bullet}$ . Je kleiner  $\Delta E_{\circ}$  ist, umso rascher muß der Teilschritt (6b) bzw. (7a) ablaufen.

Zur Erläuterung der bisherigen Beziehungen verwenden wir die Versuchsergebnisse von Schwab und Block<sup>4)</sup>. Diese Autoren fanden für die CO-Oxydation an einem n-Typ-Katalysator (ZnO):

$$+ \frac{dn_{CO_2}}{dt} \sim p_{O_2} n$$

mit  $n < 1$  und abhängig von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dotierung und an einem p-Typ-Katalysator (NiO):

$$+ \frac{dn_{CO_2}}{dt} \sim p_{CO}$$

und abhängig von Li<sub>2</sub>O-Dotierung.

Diese Befunde sind im Gegensatz zu denen von Parravano<sup>17)</sup> in sich korrekt. Nach diesen Ergebnissen und unserer Darstellung ist in Übereinstimmung mit Schwab für den Reaktionsmechanismus am ZnO (8a) und (8b) und am NiO (7a) und (7b) maßgebend. Auf diese Weise lassen sich auch die Versuchsergebnisse anderer Reaktionen deuten<sup>18)</sup>, auch technisch interessante Reaktionen.

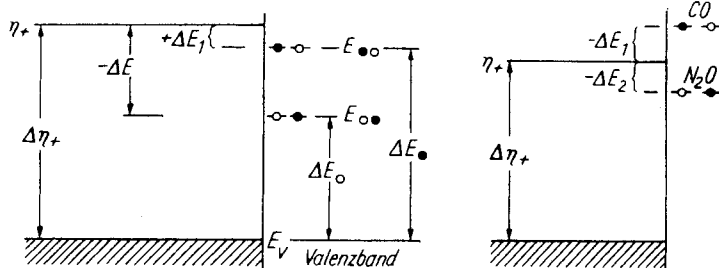


Bild 3

Schematische Darstellung der Lagen des *Fermi*-Potentials im p-Typ-Katalysator und der Austausch-Niveaus der Molekeln  $E_{\bullet\circ}$  und  $E_{\circ\bullet}$  an der Oberfläche. a) NiO, rein, b) NiO mit kleiner Li<sub>2</sub>O-Dotierung

lystator, wie z. B. von Li<sub>2</sub>O in NiO, erhöht wird, muß auch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Genau dies wurde für den N<sub>2</sub>O-Zerfall<sup>6)</sup> und die CO-Oxydation<sup>4)</sup> gefunden.

Die für den Reaktionsablauf am n-Typ-Katalysator aufgestellten Beziehungen können in ähnlicher Weise auch für den Reaktionsablauf an einem p-Typ-Katalysator abgeleitet werden. Ausgehend von der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung für die elektronische Umladung  $\bullet + \oplus \rightarrow \circ$  im Sollsinn der Reaktion (6a) bzw. (7b):

$$-\left(\frac{dn_{\bullet}}{dt}\right)_{V\text{-Band}} = \alpha_p p n_{\bullet} e^{-\eta_{thO}/\mathcal{M}}, \quad (18)$$

die für den Teilschritt (7b) folgendermaßen lautet:

$$-\left(\frac{dn_{\bullet}}{dt}\right)_{V\text{-Band}} = k_3 \alpha_p n_{\bullet} p_{CO} p^0 \exp(-\Delta\eta_+/ \mathcal{M}), \quad (18a)$$

erhalten wir einen zu (13) identischen Ausdruck:

$$-\left(\frac{dn_{\bullet}}{dt}\right)_{\text{Reaktion}} = \alpha_p p^0 n_{\bullet} \exp(-\Delta\eta_+/ \mathcal{M}) - n_{\circ} \exp(-\Delta E_{\bullet}/ \mathcal{M}), \quad (19)$$

$\bullet + \oplus \rightarrow \circ$

### Die elektronische Schichtaustauschkatalyse im zweidimensionalen Energiebänder-Modell

Auch hier wird angenommen, daß der Elektronenaustausch zwischen den Molekeln und dem Katalysator nur jeweils über ein Band — entweder Leitungs- oder Valenzband — erfolgt, so daß nur eine elektronische Ladungsträgersorte zu berücksichtigen ist. Der Mechanismus des Elektronenaustausches an einem p—n-Katalysator, wie z. B. CuO, PbS, Ge, soll später veröffentlicht werden. Auf die gleichzeitige Einbeziehung von Raumladungen, die sich häufig während des Reaktionsablaufs stationär einstellen und zu den in der Kristallgleichrichter-Physik bekannten „Bänderaufbiegungen“ führen, wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit zunächst verzichtet, da sie eine dreidimensionale Darstellung erforderlich machen würde. Diese Erscheinungen werden unten gesondert behandelt.

<sup>17)</sup> G. Parravano, J. Amer. chem. Soc. 75, 1448 [1952].

<sup>18)</sup> Die noch unveröffentlichten Ergebnisse von Schwab und Mitarbeitern, die auf der Pennsylvania Conference, Juni 1956, vorgelegt wurden, sind weitere ausgezeichnete Beispiele, die im Sinne der vorliegenden Theorie gedeutet werden können. Diese neuen experimentellen Ergebnisse sind in der Pennsylvania University Press im Druck.

Wie Bild 4 zeigt, sind auf der Abszisse die  $E_{\bullet\circ}^A$ - und  $E_{\circ\bullet}^B$ -Werte einer Reaktion  $A + B = C + D$  aufgetragen. Die Ordinate enthält die Unterschiede  $\Delta\eta_-$  und  $\Delta\eta_+$  der Fermi-Potentiale  $\eta_-$  und  $\eta_+$  eines beliebigen n-Typ- und p-Typ-Katalysators gegenüber den Bandkanteniveaus

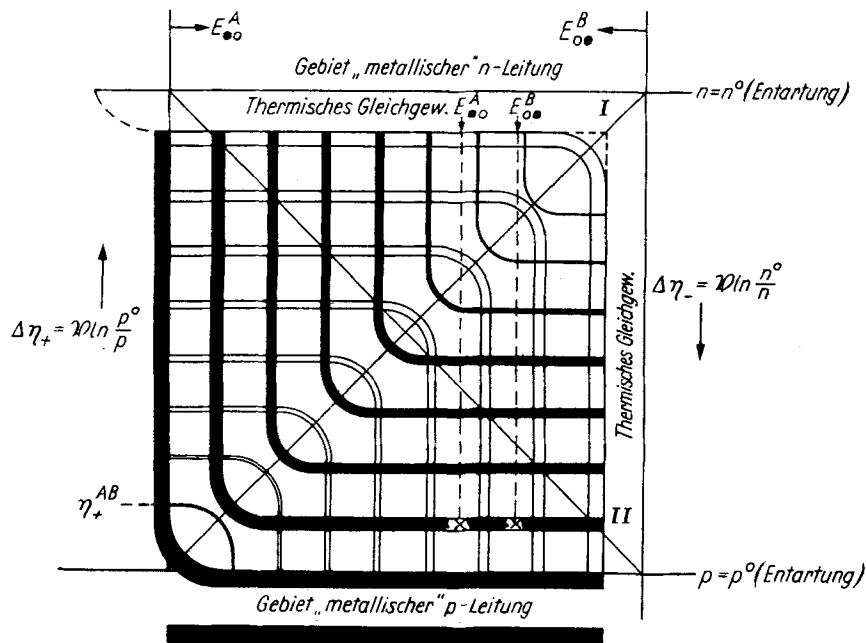


Bild 4

Zweidimensionales Energiebänder-Modell eines heterogenen Katalysators nach Hauffe und Schottky. Hier bezeichnet schwarz die Hinreaktion ( $\bullet \rightarrow \circ$ ) und weiß die Weiterreaktion ( $\circ \rightarrow \bullet$ ) am Katalysator

im Halbleiterinnern. Es ist also  $\Delta\eta_- = (E_L)_{\text{innen}} - \eta_-$  und  $\Delta\eta_+ = \eta_+ - (E_V)_{\text{innen}}$ , wobei  $E_L$  und  $E_V$  die Bandkanteniveaus bedeuten. Die Betrachtung läßt sich jedoch ohne weiteres auf den Fall der Bandaufbiegung übertragen, indem man unter  $\Delta\eta_-$  jetzt den Abstand:  $(E_L)_{\text{außen}} - \eta_-$  und unter  $\Delta\eta_+$  den entsprechenden Abstand versteht. Entsprechend sind dann auch die in den folgenden Gleichungen auftretenden Werte für  $n$  und  $p$  nur durch die Bandaufbiegung gegenüber dem Innern zu modifizieren, die also demzufolge nicht mehr durch die Dotierung allein, sondern auch durch die Oberflächenladungen bestimmt sind.

Ferner kennzeichnen die Schwarz-Kurven die elektronenabgebende ( $\bullet \rightarrow \circ$ ) und die Weiß-Kurven die elektronenaufnehmende Reaktion ( $\circ \rightarrow \bullet$ )<sup>19)</sup>. Hierbei sollen in der Darstellung die verschieden breit gezeichneten schwarzen und weißen Linien die energetische Bevorzugung des Schwarz- bzw. Weiß-Mechanismus kennzeichnen.

Betrachten wir den Vorgang der Elektronenabgabe zum Halbleiter, also  $\bullet \rightarrow \circ$ , als Hinreaktion und entsprechend den Vorgang  $\circ \rightarrow \bullet$  als Weiterreaktion, so wird nach dem Energieschema in Bild 4 die Hinreaktion energetisch umso begünstigter sein, je weiter man in das Gebiet nach unten oder nach links kommt. Je weiter man jedoch nach oben oder nach rechts geht, umso energetisch günstiger wird die Weiterreaktion. Ist beispielsweise die elektronenabgebende Reaktion geschwindigkeitsbestimmend, so muß eine möglichst breite schwarze Horizontale aufgesucht werden. Je nach Lage des Umladungsniveaus  $E_{\bullet\circ}^A$  für diesen Teilschritt wird der Leitungsband- oder der Valenzband-Mechanismus hierfür in Frage kommen. Wenn man bedenkt,

daß die Diagonale II die Trennungslinie zwischen dem Leitungsband- und Valenzband-Mechanismus darstellt, so kann bei der in Bild 4 angegebenen Lage von  $E_{\bullet\circ}^A$  eine nennenswerte Beschleunigung der elektronenabgebenden Hinreaktion nur dann erreicht werden, wenn wir den Leitungsband-Mechanismus verlassen, d. h. die Diagonale II nach unten überschreiten, und den Valenzband-Mechanismus mit den breiten schwarzen Horizontalen aufsuchen. Dieser Sachverhalt hat zur Folge, daß zur Beschleunigung der Reaktion mit einem derartigen Umladungsniveau  $E_{\bullet\circ}^A$  des geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgangs keine n-Typ-, sondern nur p-Typ-Katalysatoren infrage kommen. Wir können natürlich nur so weit nach unten gehen, d. h.  $\eta_+$  groß bzw.  $\Delta\eta_+ = \eta_+ - E_V$  klein machen, bis die Hinreaktion annähernd gleich der Weiterreaktion wird, in Bild 4 erkenntlich durch die gleiche Breite der schwarzen und weißen Kurve<sup>20)</sup>.

Unter diesen Bedingungen kommt also der Elektronenaustausch mit dem Valenzband ins

Spiel und wir verwenden Gleichung (18).

Ob eine Reaktion mit dem Leitungs- oder Valenzband energetisch günstiger abläuft, entscheidet der Vergleich der ersten Glieder der Gleichungen (10) und (18), also ob

$$\epsilon_{\text{th}}^{\bullet} < \alpha_p p \quad (20)$$

ist. Es kommt also unter Berücksichtigung von (12) darauf an, ob

$$\alpha_n n^0 \exp\{-(E_L - E_{\bullet\circ})/kT\} \lesssim \alpha_p p$$

wird bzw.

$$\exp\{-(E_L - E_{\bullet\circ})/kT\} \gtrsim \frac{\alpha_p}{\alpha_n} \cdot \frac{p^0}{n^0} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (21)$$

Entsprechend zu  $n^0$  ist  $p^0$  die Entartungskonzentration der Defektelektronen.

Führen wir nun in erster Näherung die Vereinfachung

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_n} \cdot \frac{p^0}{n^0} \approx 1$$

ein, so bewegen wir uns auf der Diagonalen II von Bild 4 und die Grenze ist gegeben, wenn

$$\Delta E_{\bullet} = E_L - E_{\bullet\circ} = kT \ln \frac{p^0}{p}$$

wird. Da aber

$$\Delta\eta_+ = kT \ln \frac{p^0}{p}$$

ist, muß unter diesen Bedingungen  $\Delta E_{\bullet} = \Delta\eta_+$  sein.

In allen Fällen, wo das stationäre Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, interessiert nur die Hinreaktion (wenn diese langsam ist), also das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichungen (13) und (19). Ist die Weiterreaktion jedoch im Falle einer chemischen Reaktion sehr langsam, dann nützt uns die Beschleunigung der Start- bzw. Hinreaktion nichts, wenn wir nicht gleichzeitig die Weiterreaktion katalysieren. Wir müssen also im Falle eines Reaktionsablaufs mit einer elektronenabgebenden ( $\bullet \rightarrow \circ$ ) Start- bzw. Hinreaktion stets beide Teilreaktionen  $(dn_o/dt)_{\text{Hin}}$  und  $(dn_o/dt)_{\text{Weiter}}$  gegeneinander vergleichen.

<sup>19)</sup> Der Einfachheit halber wird hier  $\bullet \rightarrow \circ$  bzw.  $\circ \rightarrow \bullet$  geschrieben an Stelle von  $\bullet \rightarrow \circ + \oplus$  oder  $\bullet + \oplus \rightarrow \circ$  bzw.  $\circ + \oplus \rightarrow \bullet$  oder  $\circ \rightarrow \bullet + \oplus$ .

<sup>20)</sup> Daß die Diagonalen I und II durch die Eckpunkte des Energie-Schemaquadrats laufen und entsprechend die schwarzen und weißen Kurven spiegelsymmetrisch liegen, ist nur einer der möglichen Fälle.

Ist z. B. die Rückreaktion der langsam ablaufenden, an den Katalysator Elektronen liefernden Hinreaktion sehr viel größer als die Weiterreaktion, so erhalten wir aus der Beziehung

$$\alpha_n n_{n_0} = \frac{n_0}{\tau_w}$$

den Grenzwert für  $n = n_{\text{grenz}}$ :

$$n_{\text{grenz}} = \frac{1/\tau_w}{\alpha_n} \quad (22)$$

wo obige Bedingung herrscht. ( $\tau_w$  ist die Weiterreaktionszeit bzw. die mittlere Lebensdauer der im Sinne der möglichen Umladung elektronisch nicht besetzten chemisorbierten Molekel, also z. B.  $\text{CO}^{+(\sigma)}$  bzw.  $\text{O}_2^x$  oder  $\text{N}_2\text{O}^{x(\sigma)}$ ) Dieser Wert stellt eine weiße Horizontale dar. Ist nun  $\tau_w$  sehr klein, dann wird  $n_{\text{grenz}}$  sehr groß, d. h. die Horizontale wandert ganz nach oben (Bild 4). Unterhalb dieser Horizontalen herrscht die obige Bedingung: Weiterreaktion < Rückreaktion. Um also den umgekehrten Verlauf (Weiterreaktion > Rückreaktion) zu erhalten, müssen wir  $n > n_{\text{grenz}}$  wählen.

Entsprechende Beziehungen erhalten wir mit dem Valenzband, wenn zunächst die Rückreaktion sehr viel größer ist als die Weiterreaktion. Hier gilt:

$$t_{\text{th}_0} n_0 = \frac{n_0}{\tau_w} \quad (23)$$

bzw.

$$\alpha_p p n_0 = \frac{1}{\tau_w},$$

wenn man die folgende Beziehung berücksichtigt:

$$t_{\text{th}_0} n_0 = \alpha_p p n_0.$$

Gleichung (23) kann man auch in der folgenden Form darstellen

$$\alpha_p K_p = 1/\tau_w,$$

wenn man die Massenwirkungsbedingung

$$\frac{p n_0}{n_0} = p^0 \exp(+\Delta E_0/D) = K_p$$

anwendet.

Ergibt z. B.  $\Delta E_0 = E_{\bullet} - E_V$  einen positiven Wert, d. h.  $\alpha_p \cdot K_p$  sehr groß bzw.  $\tau_w$  sehr klein, so kann wegen der abnorm schnellen Rückreaktion  $n_0$  nicht schnell genug weiterreagieren. Es stellt sich ein überwiegendes Besetzungs-Gleichgewicht ein, wenigstens solange  $\Delta\eta_+$  nicht zu groß wird. Hier wird also die, wegen kleiner  $n_0$  sehr verlangsamte Weiterreaktion zeitbestimmend. Entsprechend dem für den Valenzband-Mechanismus zu (22) identischen Ausdruck für den Grenzwert der Defektelektronenkonzentration  $p = p_{\text{grenz}}$

$$p_{\text{grenz}} = \frac{1/\tau_w}{\alpha_p} \quad (24)$$

wird die Weiterreaktion nur dann schneller sein als die Rückreaktion, wenn  $p$  (schwarze Horizontale) >  $p_{\text{grenz}}$  gewählt wird.

Weiter soll zunächst im Anschluß an die obige Annahme für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall  $E_{\bullet}^B$  wesentlich oberhalb  $E_{\bullet}^A$  (d. h. weiter nach rechts) liegen. Um nun einen guten katalytischen Effekt zu erhalten, muß man einen  $\Delta\eta$ -Wert wählen, bei dem die  $\eta$ -abhängige Reaktionsrate (in Bild 4 schwarz) genügend groß ist, während die weiße Rate in diesem Gebiet von  $\Delta\eta$  nicht beeinflußt wird. Bei umgekehrter Lage von  $E_{\bullet}^B$  und  $E_{\bullet}^A$  ist ein ähnlicher niedriger  $\Delta\eta_+$ -Wert zweckmäßig; jedoch ist die Weiß-Reaktion hier schwächer. Würde man in das  $n$ -Gebiet (Leitungsband-Mechanismus) gehen, so wäre die Weiß-Reaktion wohl sehr rasch, aber die Schwarz-Reaktion sehr langsam. Man wird also, um nicht an einer der beiden Teilreaktionen ganz zu scheitern,  $\Delta\eta$  so wählen müssen, daß die Weiß- und

Schwarz-Reaktion annähernd gleich rasch sind. Wir suchen also den  $\Delta\eta$ -Wert in Bild 4, wo die schwarze und die weiße Kurve die gleiche Breite haben, in unserer Darstellung also spiegelsymmetrisch liegen.

Liegt  $E_{\bullet}^B$  bzw.  $E_{\bullet}^A$  der Teilvorgänge einer Reaktion weitgehend auf der linken bzw. rechten Seite der Abszisse in Bild 4, so sind die Geschwindigkeiten der elektronischen Umladung der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgänge und damit auch die Gesamtreaktion in nicht zu weitem  $\Delta\eta$ -Bereich in erster Näherung unabhängig von der Lage bzw. dem Wert des *Fermi*-Potentials im Katalysator. Unter diesen Bedingungen wurde eine solche Reaktion sowohl von  $p$ - wie von  $n$ -Typ-Katalysatoren in gleicher Weise gut katalysiert.

Im Sinne einer wirksamen Katalyse unerfreulich wird die Situation, wenn  $E_{\bullet}^B$  nach rechts und  $E_{\bullet}^A$  nach links die Mitte der Abszisse in Bild 4 überschreiten. Unter diesen Verhältnissen liegen die für den Elektronenaustausch maßgebenden Schwarz- und Weiß-Kurven auf der Mittellinie (nach unserer Darstellung) der Ordinaten, und zwar unabhängig davon, wie weit  $E_{\bullet}^B$  bzw.  $E_{\bullet}^A$  nach rechts bzw. links liegt. Wir erhalten dann nur mäßig gute Katalysatoren, davon allerdings eine größere Zahl, da hier der Reaktionsablauf nicht spezifisch ist.

Das Ergebnis dieser in den Bildern 2 bis 4 schematisch wiedergegebenen Energiebetrachtung führt zu dem bemerkenswerten Schluß, daß die absolute Lage der Austausch-Niveaus der reagierenden Molekeln bzw. der durch sie bedingten Weiterreaktionen festlegt, ob für einen Reaktionsablauf schon bei niedrigen Temperaturen gut arbeitende Katalysatoren prinzipiell zu erhalten sind oder ob man im günstigsten Fall nur mit mittelmäßig guten Katalysatoren rechnen kann, die erst bei höheren Temperaturen genügend wirksam sind. Dieser Zusammenhang dürfte vielleicht verantwortlich dafür sein, daß man des öfteren für gewisse technische Reaktionen sehr gut arbeitende Katalysatoren findet und für andere Reaktionen bisher nur mittelmäßig wirksame Katalysatoren gefunden hat. Diese Schlußfolgerung ist für die selektive Reaktionsführung chemischer Prozesse von großer Bedeutung. Z. Z. laufen Versuche, wo an geeigneten Katalysatoren durch Dotierungen, die durch die obigen Überlegungen festgelegt sind, eine selektive Reaktionsführung innerhalb enger *Fermi*-Potential-Bereiche realisiert werden kann.

#### Wann wird die Weiterreaktion geschwindigkeitsbestimmend?

Wir haben uns gefragt, wann die eine oder andere Teilreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, ohne die kinetischen Konstanten näher zu interpretieren. Hierbei wurde die eine Teilreaktion als Start- oder Hinreaktion bzw. Umladungsreaktion und die andere als Weiter- bzw. Folge-reaktion bezeichnet. Nun erhebt sich die Frage, wie man diese Zusammenhänge präziser darstellen kann. Dazu betrachten wir z. B. an einem  $n$ -Typ-Katalysator (wie z. B. in Bild 2) als Folge-reaktion das Weiterreagieren der elektronisch entladenen A-Molekeln mit irgendwelchen (geladenen oder ungeladenen) B- oder C-Molekeln. Hierbei nehmen wir an, daß die Folge-reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist und daß die Rückreaktion unberücksichtigt bleiben kann. Die Geschwindigkeit der Folge-reaktion ist dann:

$$\dot{n}_F = - \left( \frac{dn_0^A}{dt} \right)_{\text{Folge}} \sim n_0^A / \tau_w^A. \quad (25)$$

Für die Schichtaustauschreaktion soll in diesem Fall Gleichgewicht herrschen; es folgt dann aus dem ent-

sprechenden Massenwirkungsansatz unter Beachtung der in Bild 2 dargestellten Verhältnisse:

$$\frac{n_o^A}{n_A^A} = K_n = n^0 \exp(-\Delta E_{\bullet}/D)$$

und bei Berücksichtigung der bekannten Beziehung

$$n = n^0 \exp(-\Delta \eta_-/D)$$

für die Geschwindigkeit der Folgereaktion:

$$\dot{n}_F = \frac{1}{\tau_w^A} \cdot n_A^A \exp\{(\Delta \eta_- - \Delta E_{\bullet})/D\}, \quad (26)$$

wobei  $(\Delta \eta_- - \Delta E_{\bullet}) = E_{\bullet O} - \eta_- = -\Delta E_2$  ist (Bild 2).

Wie man sieht, kommt für die Folge- bzw. Weiterreaktion das *Fermi*-Potential in die Geschwindigkeitsgleichung.

Ist dagegen die Schichtaustauschreaktion  $A_{\bullet} \rightarrow A_O$  geschwindigkeitsbestimmend, so gilt:

$$\dot{n}_u = \left( \frac{dn_o^A}{dt} \right)_{\text{Umladung}} = n_{\bullet}^A \alpha_n n^0 \exp(-\Delta E_{\bullet}/D). \quad (27)$$

Für das Verhältnis von Folge- und Schichtaustausch-Reaktionsgeschwindigkeit erhalten wir:

$$\frac{\dot{n}_F}{\dot{n}_u} = \frac{\exp(\Delta \eta_-/D)}{\tau_w^A \alpha_n n^0} = \frac{1/\tau_w^A}{\alpha_n n}. \quad (28)$$

Wie man erkennt, ist dieses Geschwindigkeitsverhältnis unabhängig von  $\Delta E_O$ . Ferner ist die Schichtaustauschgeschwindigkeit relativ rasch, wenn  $\tau_w^A$  groß ist.

Wir betrachten nun den Mengenfaktor vor dem Exponenten von (26). Bezeichnen wir mit  $n_c$  die Oberflächenkonzentration einer beliebigen Molekelart C, die mit  $A_O$  weiterreagiert, so gilt:

$$1/\tau_w^A = \beta n_c \text{ und } \beta = q_{th} d_{AC} = q_{th} \sigma$$

wo  $q_{th}$  durch die thermische Geschwindigkeit der  $A_O$  und C längs der Oberfläche gegeben ist, und  $d_{AC}$  den Durchmesser des Wirkungsquerschnittes der Molekel  $A_O$  mit C bedeutet. Ähnlich schreiben wir für den Wiedervereinigungskoeffizienten  $\alpha_n$ :

$$\alpha_n = q_{el} \sigma_{\ominus A} = q_{el} a d_{\ominus A}$$

wo  $q_{el}$  die Geschwindigkeit der Elektronen bzw. Defektelektroden ist,  $a$  den Netzebenenabstand,  $\sigma_{\ominus A}$  den Wirkungsquerschnitt der  $\ominus - A_O$ -Reaktion bedeutet und  $d_{\ominus A} \equiv \sigma_{\ominus A}/a$  eingeführt ist, um zu gleichen Dimensionen bei der  $\beta$ -Berechnung zu kommen. Demnach erhalten wir für das Geschwindigkeitsverhältnis (28):

$$\frac{\dot{n}_F}{\dot{n}_u} = \frac{q_{th} d_{AC} n_c}{q_{el} d_{\ominus A} a n} = \frac{q_{th} y_C}{q_{el} x_-} \quad (29)$$

wobei  $d_{AC}$  und  $d_{\ominus A}$  von ähnlicher (atomarer) Größenordnung angenommen sind und wo  $y_C = n_c/\bar{n}$  und  $x_- = a/\bar{n}$  die Zahl der C-Molekeln je Flächeneinheit bzw. der Elektronen je Netzebene bedeuten.

Die Ableitung der entsprechenden Zusammenhänge für einen Reaktionsablauf an einem p-Typ-Katalysator bereitet keine Schwierigkeiten.

#### Mitberücksichtigung von Raumladungsrandschichten während der Katalyse

Beim Elektronenaustausch zwischen dem Katalysator und den Reaktionsgasen treten Verarmungs- und Anreicherungszone an Leitungs- und Defektelektroden in Oberflächennähe im Katalysator bis zu einer gewissen Tiefe auf (50 bis 500 Å). Diese bewirken positive bzw. negative Raumladungen mit einem entsprechenden Diffusionspotential  $V_D$  in diesen Zonen, die wir nach *Schottky*<sup>12)</sup> als Verarmungs- und Anreicherungs-Raumladungsrandschichten bezeichnen. In die oben abgeleiteten Beziehungen waren dann im Falle vorgelagerter Chemisorptionsgleichgewichte, d. h. also z. B. im Falle des Reaktionsmechanis-

mus (6) oder (8), die Oberflächendichten an  $CO^{+(\sigma)}$ ,  $n_O$ , relativ groß, was zur Folge hätte, daß die effektiven Leitungs- und Defektelektroden-Konzentrationen  $n_{\text{außen}}$  bzw.  $p_{\text{außen}}$  gegenüber denen im Innern des Katalysators  $n_{\text{innen}}$  bzw.  $p_{\text{innen}}$  stark verändert wären, was bei einer quantitativen Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen wäre. Sieht man, wie bereits oben erwähnt, von rigorosen Gasangriffen auf die Katalysatoroberfläche ab, die eine elektronische Fehlordnungsinversion in der Raumladungsrandschicht zur Folge hätten (Übergang von p- in n-Leitung oder umgekehrt) so wäre an Stelle von  $n_{\text{außen}}$  oder  $p_{\text{außen}}$  zu setzen:

$$n_{\text{außen}} = n_{\text{innen}} \exp(\pm V_D/D) \\ \text{oder } p_{\text{außen}} = p_{\text{innen}} \exp(\pm V_D/D).$$

Durch diese *Boltzmann*-Gleichungen erhielten wir z. B. an Stelle von (18a) den Ausdruck:

$$-\left(\frac{dn_{\bullet}}{dt}\right)_{V\text{-Band}} = k_3 \alpha_p n_{\bullet} p^0 \exp\{-(\Delta \eta_{+ \text{innen}} - V_D)/D\} p_{CO} \quad (30)$$

Es ist verständlich, daß das Diffusionspotential  $V_D$  und auch die Oberflächendichte der chemisorbierten, elektronisch besetzten Atome bzw. Molekeln  $n_{\bullet}$  mit zunehmender Geschwindigkeit der Folgereaktion immer kleiner wird, so daß wohl nicht  $n_{\bullet}$ , aber das additive Glied  $V_D$  in (30) in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Man erkennt, daß im Gegensatz zur alleinigen Chemisorption in solchen Katalysen, wo die Chemisorption und die Weiterreaktion mit annähernd gleicher Geschwindigkeit ablaufen,  $V_D$  nur als „Korrekturglied“ zu betrachten ist und in erster Näherung zu streichen.

#### Praktische Folgerungen für den Katalyse-Chemiker

Auf Grund der relativ kurzen Darstellung des Wechselspiels der Elektronen, die entscheidend Geschwindigkeit und Reaktionsrichtung einer Katalyse bestimmt, dürfte es für den Katalyse-Chemiker nicht ganz einfach sein, für seine Arbeiten daraus Nutzen zu ziehen. Es soll daher noch einmal in Worten gesagt werden, was sich aus den formelmäßigen Zusammenhängen ergibt.

Da uns heute noch Größen, wie das *Fermi*-Potential von Katalysatoren und die elektronischen Umladungsniveaus  $E_{\bullet O}$  bzw.  $E_{O \bullet}$ , unbekannt sind, erscheint das folgende Versuchsprogramm empfehlenswert. Man wählt für die zu untersuchende Reaktion zunächst einen ausgeprägten n-Typ- und einen charakteristischen p-Typ-Katalysator und ermittelt bei verschiedenen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Abhängigkeit derselben von den Reaktionspartnern. Auf Grund dieses Ergebnisses ergibt sich die wichtige Feststellung, ob der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang vom Emissions- oder Rekombinationstyp ist. Dieses Ergebnis legt fest, ob eine Fremdstoffdotierung zum Katalysator die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes in einer bestimmten Richtung beschleunigt (Rekombination) oder ob sie ohne Einfluß ist (Emission). Stellt sich beispielsweise heraus, daß der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang einer an einem n-Typ-Katalysator ablaufenden Reaktion vom Emissions-Typ ist, d. h. also daß für die Geschwindigkeit des langsamen Teilschrittes die Lage der Leitungsbandkante zum elektronischen Umladungsniveau der reagierenden Molekel oder des Komplexes maßgebend ist, so ist ein solcher n-Typ-Katalysator zu wählen, wo der Abstand der Leitungsbandkante vom Umladungsniveau,  $E_L - E_{\bullet O} = \Delta E_{\bullet}$  (Bild 2) möglichst klein wird. Da hier das *Fermi*-Potential ohne Einfluß ist, wird eine Dotierung des Katalysators mit Fremdstoffen, d. h. Ionen anderer Wertigkeit als die Ionen des Katalysators, ohne Erfolg sein. Hier ist die An-



wendung des „reinen“ Katalysators die einzige Möglichkeit. Dieser kann nun auf einen Träger aufgebracht werden, um durch eine Vergrößerung der Oberfläche die Zahl der Reaktionsorte zu erhöhen<sup>21)</sup>. Infolge des elektronischen „Durchgriffs“ des Trägers auf den Katalysator wird aber zusätzlich die Leitungsbandkante auf- bzw. abgebogen, was eine zusätzliche Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Abstandes  $\Delta E$  verursacht. Wie man also sieht, ist für einen gut arbeitenden Katalysator die Auswahl des richtigen Trägers wesentlich, der keineswegs identisch zu sein braucht mit der heute als Trägermaterial häufig verwandten Aktivkohle oder Silica-Gel,  $Al_2O_3$  usw.

Haben wir in einem anderen Fall beispielsweise gefunden, daß bei einer geschwindigkeitsbestimmenden Rekombinations-Reaktion ein p-Typ-Katalysator von Hause aus gute katalytische Eigenschaften besitzt, so kann man hier durch geeignete Dotierungen mit Sicherheit eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch der Selektivität erreichen. Auch hier kann durch Wahl des geeigneten Trägers die katalytische Wirksamkeit weiter erhöht werden.

Unabhängig von diesem Arbeitsprogramm sollte in den Laboratorien mit Grundlagen-Forschungsmöglichkeiten in Zusammenarbeit mit Halbleiter-Physikern durch Meßreihen an den bekannteren Oxyden und Sulfiden das *Fermi*-Potential und die Bänderkantenabstände ermittelt werden. Die größten Schwierigkeiten bereitet z. Z. noch die experimentelle Bestimmung der Umladungsniveaus der reagierenden Molekeln, da zur Berechnung dieser Größen aus den Dissoziations- und Ionisierungsarbeiten im Gaszustand die Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten an der Oberfläche erforderlich ist, die heute noch unbekannt sind<sup>22)</sup>.

<sup>21)</sup> Der Träger bewirkt bei einem Katalysator nicht nur Oberflächenvergrößerung, sondern auch eine elektronische Veränderung. Wie durch Untersuchungen an Kristallgleichrichtern bekannt ist, müssen über die Phasengrenze Katalysator/Träger Elektronen zu- oder abfließen, wodurch es zu Raumladungen und Bänderauf- oder -abbiegungen kommen kann. Dieser elektronische Einfluß des Trägers auf den Katalysator ist häufig von größerer Bedeutung als die oberflächenvergrößernde Wirkung, ein Umstand, der bisher in den Arbeiten nicht berücksichtigt wurde. Auch über diese Erscheinung sind vom Verfasser Untersuchungen in Vorbereitung.

<sup>22)</sup> Im Zuge unserer laufenden Experimentalarbeiten ist es uns nun auch gelungen, einen Weg für die experimentelle Bestimmung der elektronischen Austauschpotentiale (= Umladungsniveaus) der reagierenden Molekeln zu finden.

Sobald diese Größen in zunehmendem Maß bekannt sind, wird die Anwendung des zweidimensionalen Bändermodells in der Auffindung wertvoller Dienste leisten. Schon heute kann man an Hand dieses Modells sich das allgemeine Versuchsprogramm festlegen.

Wie man wohl aus dieser Darstellung ersehen kann, haben sich die für die Aufklärung des Mechanismus der Katalyse und für die Entwicklung von Katalysatoren maßgebenden Probleme völlig verschoben. Neben den klassischen Meßmethoden, wie z. B. den kinetischen Untersuchungen und thermodynamischen Messungen, die bisher allein angewandt wurden, sind nunmehr die Experimente zur Erfassung der Elektronenaustauschervorgänge in Abhängigkeit vom *Fermi*-Potential und von den Randkanten hinzugekommen, verknüpft mit der Elektronentheorie halbleitender Stoffe. Erst durch Einbeziehung dieser neuen Forschungsergebnisse in die Betrachtung ist man in der Lage richtig zu beantworten, warum gerade der und nur der Katalysator für eine Reaktion der geeignete ist und auf welchem Wege ein Auffinden von Katalysatoren sinnvoll erscheint.

Wenn wir uns auch hierdurch dem Kernproblem einen deutlichen Schritt genähert haben, so bleiben noch manche Fragen unbeantwortet, wie z. B. die der Trägerwirkung, deren bisherige Interpretation die wesentlichsten Merkmale unberücksichtigt läßt.

*Die Zusammenhänge über das während der Katalyse auftretende Elektronenspiel zwischen Katalysator und reagierenden Gasen sind durch Diskussionen und Briefwechsel zwischen Prof. Dr. Walter Schottky, Erlangen, und dem Verfasser entscheidend gefördert worden. Die hier noch offen gebliebenen Probleme einer verallgemeinernden Kinetik der heterogenen Katalyse sind von W. Schottky in einem internen Bericht behandelt worden. Gegenwärtig sind größere Versuchsreihen im Gange, deren bisherige Ergebnisse für die Richtigkeit der obigen Zusammenhänge sprechen, worüber später an anderer Stelle berichtet werden soll.*

Abschließend möchte der Verfasser Prof. W. Schottky für Hilfe und belehrende Aufklärungen seinen wärmsten Dank aussprechen.

Eingegangen am 26. Juli 1956 [A 761]

## Einzelvorgänge beim Zerfall von Molekeln am Katalysator

Von Prof. Dr. R. SUHRMANN\*)

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Hannover

Die Einzelvorgänge beim Zerfall von Molekeln an Katalysatoroberflächen kann man studieren, indem man den Katalysator als durchsichtigen Film im Hochvakuum aufdampft und die zeitliche Änderung des Filmwiderstandes bei der Einwirkung des betreffenden Gases oder Dampfes verfolgt. Es läßt sich nicht nur qualitativ ermitteln welche Zerfallsprodukte primär entstehen, sondern auch die Kinetik der Chemisorption quantitativ untersuchen.

In einer 1783 erschienenen Arbeit<sup>1)</sup>, betitelt „*Experiments relating Phlogiston*“, berichtet Priestley über folgenden Versuch: Er siedet Weingeist in einer Glasretorte und läßt den Dampf durch eine Tabakspfeife aus Ton strömen. Ist die Pfeife kalt, so entweicht Weingeistdampf; wird sie dagegen erhitzt, so entsteht ein brennbares Gas.

Es handelt sich hierbei um den ersten Bericht über den katalytischen Zerfall von Alkohol in Äthylen und Wasser. An ihn schlossen sich im folgenden Jahrhundert zahlreiche

weitere Berichte über katalytische Zerfallsreaktionen, ohne daß es möglich gewesen wäre, die hierbei auftretenden Einzelprozesse zu klären.

Besonders mit der Wiederbelebung der katalytischen Forschung durch Wilhelm Ostwald um die Jahrhundertwende<sup>2)</sup>, hat man sich bemüht, die Fragen zu beantworten, welche Einzelprozesse sich beim Zerfall abspielen und wie die Aktivierung der am Katalysator reagierenden Molekeln vor sich geht. Im allgemeinen untersuchte man hierbei die

\*) Nach einem Vortrag am 28. Juni 1956 anlässlich der 125-Jahrfeier der T. H. Hannover.

<sup>1)</sup> J. Priestley, Philos. Trans. Roy. Soc. London 73, 429 [1783].

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu A. Mittasch u. E. Theis: Von Davy und Döbereiner bis Deacon, Berlin 1932.