

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 erhöhen²¹⁾. 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 ΔE 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 sind²²⁾.

²¹⁾ 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.

²²⁾ 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 Arbeit¹⁾, 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 Jahrhundertwende²⁾, 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.

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

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

am Katalysator auftretenden energetischen Erscheinungen, d. h., die bei der Adsorption der Molekeln freierwende Wärme und die Herabsetzung der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion durch die Gegenwart des Katalysators.

Die Veränderung der Struktur der Gasmolekel beim Adsorptionsvorgang konnte mit diesen Methoden nicht erforscht werden. Sie ist aber für den Aktivierungs- und den Reaktionsvorgang ausschlaggebend, denn die durch die Elektronenhülle bewirkte chemische Bindung der Atome und Atomgruppen innerhalb der Molekel muß durch die Adsorption am Katalysator gelockert werden, wenn die Aktivierungsenergie herabgesetzt werden soll. Die Struktur der Elektronenhülle der reagierenden Molekel muß also bei der Aktivierung verändert werden, indem die Elektronen der Molekel mit den Elektronen und gegebenenfalls Ionen des Katalysators in Wechselwirkung treten³⁾.

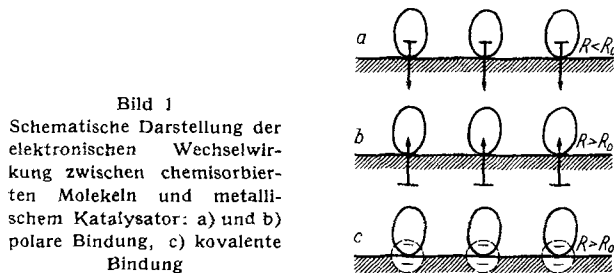
Die Schwierigkeit, die Veränderung der Molekel am Katalysator zu studieren, liegt darin, daß man die Wechselwirkung einzelner an der Katalysatoroberfläche adsorbierter Molekeln zu untersuchen hat, also mit sehr kleinen Mengen und sehr kleinen Effekten arbeiten muß. Die Meßmethodik muß daher sehr empfindlich und höchst genau sein, wenn man sie zu quantitativen Aussagen heranziehen will.

Messungen des elektrischen Widerstandes sind sehr genau. Sie eignen sich, um die Veränderung der Elektronenhülle chemisorbierter Molekeln und der Einzelprozesse bei ihrem Zerfall zu untersuchen, wenn sich die Elektronen eines elektrisch leitenden Katalysators an der Wechselwirkung zwischen seiner Oberfläche und der chemisorbierten Molekel beteiligen. In diesem Fall ist bei der Chemisorption und dem Molekel-Zerfall eine meßbare Widerstandsänderung des Katalysators zu erwarten, vorausgesetzt, daß dieser einen sehr dünnen, durchsichtigen Film auf der Innenwandung des Untersuchungsgefäßes bildet.

Für solche Untersuchungen reichen jedoch die üblichen Vakuumbedingungen nicht aus, da ja die Veränderung des Filmwiderstandes durch nur wenige adsorbierte Molekeln ermittelt werden muß. Daher können frühere Untersuchungen über Widerstandsänderungen aufgedampfter dünner Metallfilme durch adsorbierte Gase zumeist nicht herangezogen werden, denn sie erfüllen im allgemeinen nicht die erforderlichen Vakuumbedingungen. Man erhält nur dann übereinstimmende und einwandfrei deutbare Ergebnisse, wenn man gefettete Hähne vermeidet und wenn die unter Klebvakuum mit Quecksilber-Verschläßen oder Zertrümmerungsventilen abgesperrte Apparatur nach 12 bis 14 h noch Klebvakuum besitzt, wobei der Druck mit einem McLeod'schen Manometer gemessen wird, das noch 10^{-6} Torr anzuzeigen vermag. Quecksilber-Dämpfe müssen selbstverständlich durch mit flüssiger Luft gekühlte Fallen ausgefroren werden. Das im Vorvakuumkolben befindliche Restgas soll das zu untersuchende Gas oder eines der entstehenden gasförmigen Zerfallsprodukte sein.

Untersuchungen unter diesen experimentellen Bedingungen ergaben, daß je nach Art des metallischen Katalysators und der chemisorbierten Molekeln der elektrische Widerstand bei der Adsorption entweder ab- oder zunimmt, was auf eine Elektronenverschiebung von der Molekel zur Katalysatoroberfläche bzw. umgekehrt zurückzuführen ist⁴⁾ (Bild 1). Ferner ist die eigentliche Chemisorption bei kleinen Drucken in manchen Fällen mit einem

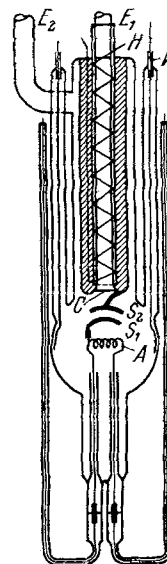
merklichen Zeitbedarf verknüpft, der dadurch zustande kommt, daß ein wesentlicher Bruchteil der insgesamt adsorbierten Molekeln zuerst ohne nennenswerte elektroni-



sche Wechselwirkung an weniger aktiven Stellen der Katalysatoroberfläche haftet und von dort aus infolge der thermischen Energie aktivere Stellen aufsucht⁵⁾.

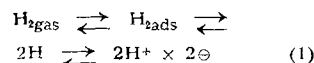
Elektronische Wechselwirkung zwischen Gasmolekeln und der Oberfläche durchsichtiger Nickelfilme

In Bild 2 ist ein geeignetes Untersuchungsgefäß dargestellt. Die als Adsorbens dienende Katalysatorsubstanz wird durch Verdampfen aus einer Drahtwendel A heraus oder der Wendel selbst auf der Innenseite des Gefäßes niedergeschlagen. Die Schirme S_1 und S_2 verhüten ein Beschlagen der Eintrittsöffnung C des Gases, welches durch Kühlung oder Aufheizen von H aus auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden kann. Die beiden Kontakte mit den Zuführungen W werden für die Widerstandsmessung verwendet. Das einwirkende Gas tritt bei E_1 ein. E_2 ist an eine Pumpenanordnung angeschlossen. Der aufgedampfte Film hat eine Dicke von 50 bis 150 Å.



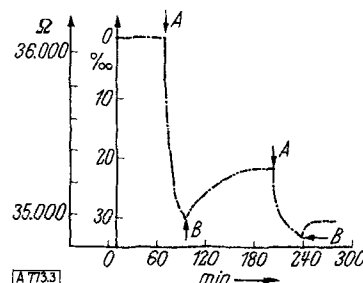
Wasserstoff

An einem reinen Nickelfilm dissoziiert bei Raumtemperatur ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs in Atome, die wiederum in Protonen und Elektronen zerfallen:



Dadurch wird die Konzentration an Leitungselektronen in der Filmoberfläche vergrößert und der elektrische Widerstand des Films nimmt ab⁶⁾, in 3 Bild um insgesamt 34⁰/₁₀₀^{4,7)}. Pumpt man den Wasserstoff im Gasraum ab, so kann der molekular adsorbierte

Bild 3
Abnahme des elektrischen Widerstandes eines durchsichtigen Nickelfilms von 293 °K bei Adsorption (A) und anschließender Desorption (B) (durch Abpumpen) von Wasserstoff



⁴⁾ R. Suhrmann u. K. Schulz, Z. physik. Chem. N.F. 1, 69 [1954].
⁵⁾ R. Suhrmann u. G. Wedler, ebenda, im Druck.
⁶⁾ R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 351 [1952].
⁷⁾ Eine Widerstandsabnahme bei Adsorption von Wasserstoff an einem Nickelfilm erhielten auch G. Rienäcker u. N. Hansen, Z. anorg. allgem. Chem. 284, 162 [1956].

Wasserstoff abgegeben werden, und das Gleichgewicht (1) wird nach links verschoben, so daß der Widerstand beim Abpumpen wieder etwas anwächst, jedoch umso weniger, je länger und bei umso höherem Druck das Gas eingewirkt hat, da die Zerfallsprodukte in den Film eindiffundieren.

Ein Teil der adsorbierten H_2 -Molekeln ist wahrscheinlich im Sinne von H_2^+ -Ionen polarisiert, wie Gomer und Inghram⁸⁾ an Wolfram mittels des Feld-Ionenmikroskops und des Massenspektrometers nachgewiesen haben.

Bei niedriger Temperatur (90 °K) ist das Eindiffundieren des Wasserstoffs in den Film erschwert. Die Widerstandsabnahme erfolgt daher spontaner als bei Raumtemperatur (Bild 4). Durch Abpumpen (B) ist der Effekt bei

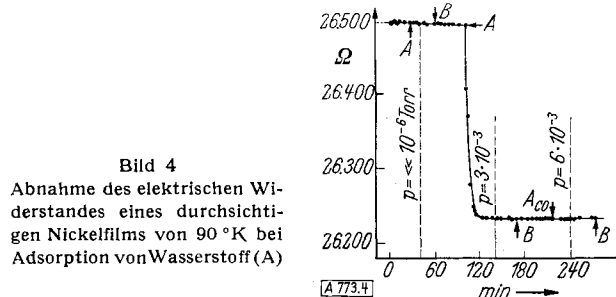


Bild 4

Abnahme des elektrischen Widerstandes eines durchsichtigen Nickelfilms von 90 °K bei Adsorption von Wasserstoff (A)

90 °K nicht teilweise rückgängig zu machen, weil das Fehlen einer stärkeren Wärmebewegung die Rekombination der adsorbierten H-Atome zu H_2 -Molekeln behindert.

Kohlendioxyd⁵⁾

Werden CO_2 -Molekeln an einem reinen Nickelfilm adsorbiert, so werden Elektronen — wahrscheinlich der nicht unmittelbar an der Bindung beteiligten einsamen Elektronenpaare an den Sauerstoff-Atomen — in die Filmoberfläche verschoben. Der elektrische Widerstand des Films nimmt daher um etwa 8 ‰ ab (Bild 5). Durch Ein-

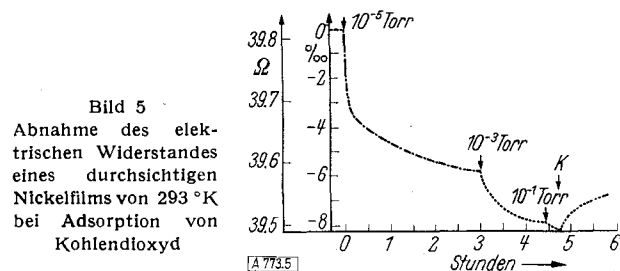


Bild 5

Abnahme des elektrischen Widerstandes eines durchsichtigen Nickelfilms von 293 °K bei Adsorption von Kohlendioxyd

kühlen eines „Kühlfingers“ F (Bild 9) auf 90 °K kann man das gasförmige Kohlendioxyd entfernen und einen Teil der adsorbierten CO_2 -Molekeln desorbieren (K in Bild 5). Hierbei nimmt der Filmwiderstand wieder entsprechend zu.

Der zeitliche Widerstandsabfall nach Einwirkung von 10^{-5} Torr kann quantitativ gedeutet werden durch die Annahme, daß die adsorbierten Molekeln zunächst durch schwächere Kräfte gebunden sind und durch Wärmebewegung an die (aktiven) Zentren der Filmoberfläche gelangen, an denen sie chemisorbiert werden. Da die ersten Molekeln mit zwei O-Atomen haften können, also zwei aktive Zentren für ihre Chemisorption erfordern, und da der Übergang von der Adsorption zur Chemisorption bei kleinen Drucken (10^{-5} Torr) umso leichter erfolgt, je größer die Zahl der adsorbierten Molekeln ist, verläuft dieser Übergang zu Anfang nach einer Reaktion 3. Ordnung. Mit stärkerer Besetzung der aktiven Zentren kann die Chemisorption nur noch über ein O-Atom erfolgen; die Reaktionsordnung geht daher von der 3. in die 2. Ordnung über.

⁸⁾ R. Gomer u. M. G. Inghram, J. Amer. chem. Soc. 77, 500 [1955].

Wasserdampf⁵⁾

Die H_2O -Molekel besitzt, ebenso wie die CO_2 -Molekel, einsame Elektronenpaare am Sauerstoff-Atom und erniedrigt deshalb ebenfalls bei ihrer Adsorption an einem Nickelfilm dessen elektrischen Widerstand und zwar bei dem in Bild 6 wiedergegebenen Versuch um ca. 14 ‰.

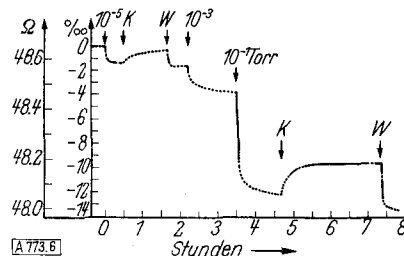


Bild 6

Abnahme des elektrischen Widerstandes eines durchsichtigen Nickelfilms von 293 °K bei Adsorption von Wasserdampf-Molekeln

Durch Einkühlen des Kühlfingers F auf 90 °K wird auch hier ein Teil der adsorbierten Molekeln desorbiert, wobei der Widerstand wieder ansteigt. Der durch das Aufsuchen aktiverer Zentren bedingte zeitliche Widerstandsabfall erfolgt bei der Chemisorption von H_2O -Molekeln von vornherein nach der 2. Ordnung, da die Chemisorption in diesem Fall nur über ein Atom möglich ist.

Die Widerstandsabnahme durch Chemisorption der H_2O -Molekeln entspricht einer Elektronenverschiebung von der Molekel zum Katalysator, also der Bildung einer Vorstufe der H_2O^+ -Ionen, die Gomer und Inghram⁸⁾ an Wolfram mit Hilfe des Feld-Ionenmikroskops nachgewiesen haben.

Kohlenmonoxyd

Da die Bindung in der CO -Molekel durch eine unsymmetrische Elektronenverschiebung (Dipolbildung) zustande kommt, ist bei ihrer Chemisorption an einem Katalysator hoher Elektronenkonzentration wie Nickel eine

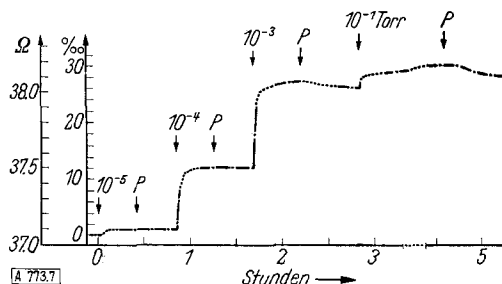


Bild 7

Zunahme des elektrischen Widerstandes eines durchsichtigen Nickelfilms von 293 °K bei Adsorption von Kohlenmonoxyd

Elektronenverschiebung in Richtung der Molekel zu beobachten, verbunden mit einer Widerstandszunahme des Nickelfilms, in Bild 7 um 30 ‰. Bei 10^{-4} Torr Gasdruck sind nahezu alle aktiven Zentren besetzt. Ein Abpumpen des Gases bei P läßt hier den Widerstand wieder etwas abnehmen.

Sauerstoff

Bei der Adsorption von Sauerstoff ist die Widerstandszunahme des Nickelfilms noch größer als bei Kohlenmonoxyd. Sie beträgt in dem Versuch (Bild 8) bei 90 °K etwa 56 ‰, bei 293 °K etwa 100 ‰⁴⁾. Der Endwert der Einwirkung ist bei 10^{-3} Torr erreicht.

Der Elektronenübergang vom Metall zur Molekel kommt dadurch zustande, daß die O_2 -Molekel infolge des

Bestrebens der O-Atome, ihre p-Schale aufzufüllen, in Atome zerfällt, welche die in großer Zahl vorhandenen Leitungselektronen zu sich herüberziehen.

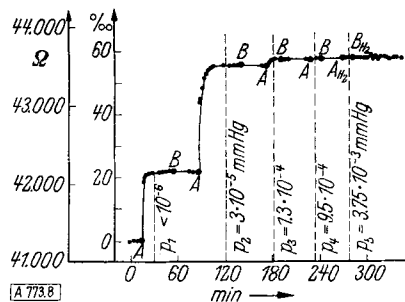


Bild 8
Zunahme des elektrischen Widerstandes eines durchsichtigen Nickelfilms von 90 °K bei Adsorption von Sauerstoff

Zerfallreaktionen

Ameisensäure an Nickelfilmen^{9,10)}

Um die bei einer Zerfallsreaktion auftretenden Einzelprozesse zu ermitteln, muß man die Reaktionsbedingungen möglichst einfach gestalten, also im vorliegenden Fall reinen Ameisensäure-Dampf bei niedrigen Drucken mit einem reinen Nickelfilm in Berührung bringen und zwar bei niedrigen Temperaturen, damit die Reaktion möglichst langsam abläuft, also reaktionskinetisch zu verfolgen ist.

Dies ermöglicht die in Bild 9 dargestellte Hochvakuumapparatur. Die „Meßapparatur“ MA enthält das Untersuchungsgefäß Z (Bild 2). Die „präparative Apparatur“ PA dient zur Reinigung der stark getrockneten Ameisensäure von gelöstem Kohlenmonoxyd und zur Herstellung der Einwirkungsdrucke von 10^{-5} , 10^{-3} und 10^{-1} Torr im Untersuchungsgefäß. Schiffe und Hähne sind vermieden; an Stelle der letzteren werden Quecksilber-Verschlüsse

⁹⁾ G. Wedler, Dissert. Braunschweig 1955.

¹⁰⁾ R. Suhrmann u. G. Wedler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 60, 892 [1956]; bezügl. des Zerfalls an mit Wasserstoff vorbelegten Nickelfilmen bei höheren Temperaturen vgl. ⁷⁾.

1,1' und „Zertrümmerungsventile“ R₁ bis R₅ verwendet, die man mit Hilfe in Glas eingeschmolzener Eisenkerne magnetisch öffnen und durch Zuschmelzen schließen kann.

Läßt man Ameisensäure-Dampf bei den genannten Drucken auf einen Nickelfilm bei 90 °K einwirken, so beobachtet man einen spontanen Abfall des Widerstandes um insgesamt etwa 12⁰/₁₀₀ (Bild 10). Da die Reaktion bei

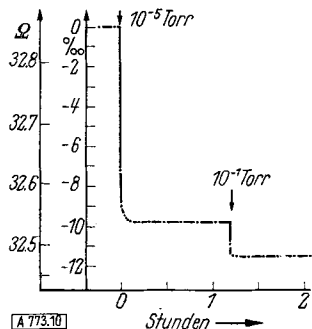


Bild 10
Abnahme des elektrischen Widerstandes eines durchsichtigen Nickelfilms von 90 °K bei Adsorption von Ameisensäure-Dampf

einer so tiefen Temperatur unendlich langsam verlaufen würde, kann der Effekt nicht auf dem Zerfall der adsorbierten Molekeln beruhen sondern lediglich auf einer Elektronenverschiebung von der Molekel zum Katalysator. (Nach dem Öffnen von R₁ konnte daher auch kein meßbarer Druck im McLeod 2 festgestellt werden.) Dies ist also der primäre Prozeß bei der Aktivierung der HCOOH-Molekel. Er wurde auch von Schwab¹¹⁾ angenommen, da die Aktivierungsenergie des Ameisensäure-Zerfalls an Hume-Rothery-Legierungen von deren Zusammensetzung in bestimmter Weise abhängig ist; durch den obigen Versuch ist er nun direkt bewiesen worden.

Wie erfolgt nun der Zerfall selbst? Um diese Frage zu beantworten, lassen wir in einem weiteren Versuch Ameisensäure-Dampf von 10^{-5} , 10^{-3} und 10^{-1} Torr bei Raumtemperatur auf einen reinen Nickelfilm einwirken.

¹¹⁾ G.-M. Schwab, Trans. Faraday Soc. Nr. 291, 62, 689 [1946]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 53, 274 [1949].

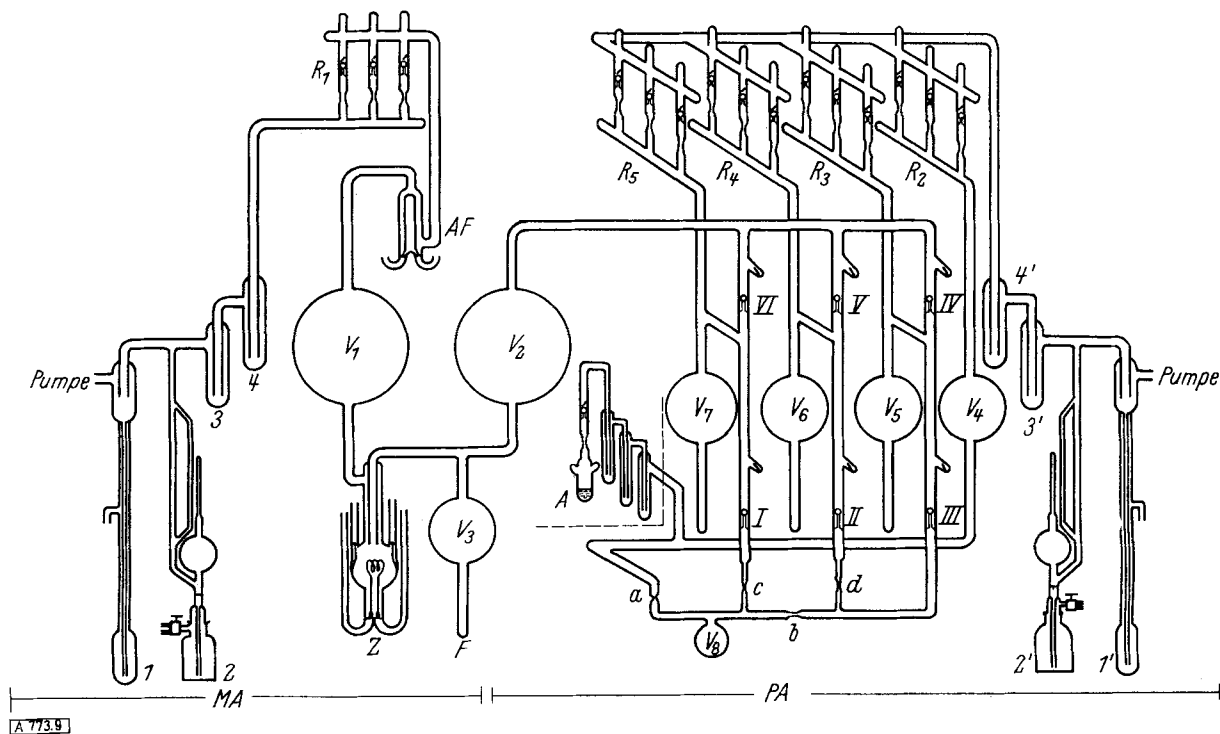


Bild 9

Hochvakuumapparatur zur Untersuchung des Ameisensäure-Zerfalls an einem aufgedampften Film. PA präparative Apparatur, MA Meßapparatur mit Untersuchungsgefäß Z

Taucht man ein Nickelblech in flüssige Ameisensäure von Zimmertemperatur, so ist keinerlei Reaktion wahrzunehmen. Bei dem genannten Versuch jedoch beobachtet man (Bild 11), daß bei der Einwirkung der verschiedenen

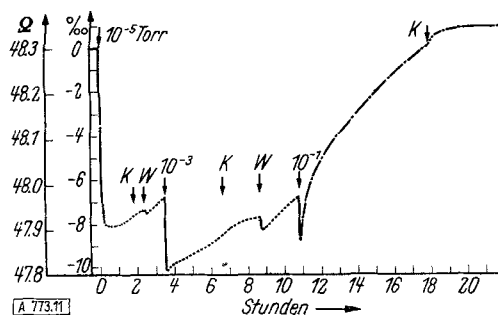


Bild 11

Widerstandsänderung eines durchsichtigen Nickelfilms von 293 °K bei Einwirkung von Ameisensäure-Dampf

K: Kühlfinger F in Bild 9 auf 90 °K eingekühlt; W: F auf 293 °K erwärmt

Drucke zu Anfang ebenfalls die bei 90 °K festgestellte spontane Widerstandsabnahme eintritt, entsprechend der Chemisorption von Ameisensäure-Molekeln, daß der Widerstand des Films aber anschließend wieder allmählich zunimmt, also eine chemische Veränderung der chemisorbierten Molekeln vor sich geht.

Wird der Kühlfinger F (Bild 9) auf 90 °K abgekühlt, so daß sich das Ameisensäure-Gas dort kondensiert und ein Teil des noch unzersetzt am Film haftenden wieder desorbiert wird, so nimmt die Anstiegsgeschwindigkeit zu (K in Bild 11); wird F wieder erwärmt (W), so daß ein plötzlicher Zustrom von Ameisensäure-Gas zum Nickelfilm erfolgt, so setzt zuerst wieder der spontane Widerstandsabfall ein, wie bei der Gaszugabe von 10^{-5} , 10^{-4} und 10^{-3} Torr, gefolgt von dem gleichen monotonen Anstieg wie bei der Gaszugabe.

Die Widerstandszunahme ist auf ein, durch den Zerfall der Ameisensäure-Molekeln am Film entstehendes, bei 90 °K nicht kondensierbares Gas zurückzuführen. Dies zeigt ein Versuch, bei welchem Ameisensäure-Dampf von 10^{-1} Torr zuerst über einen Nickel-Film von 293 °K in einem Gefäß B strich und dann vier Kühlfallen von 90 °K passieren mußte, in denen er vollständig ausgefroren wurde. An den Ausgang der Kühlfallen war das Untersuchungsgefäß Z mit einem zweiten Nickel-Film angesetzt, auf den nun lediglich das nicht kondensierbare Gas (von 10^{-4} Torr) einwirkte. Wie Bild 12 zeigt, blieb der

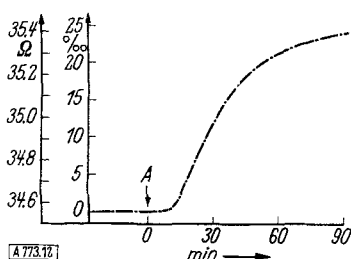


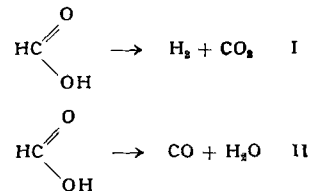
Bild 12

Widerstandszunahme eines durchsichtigen Nickelfilms von 293 °K bei Adsorption des bei 90 °K nicht kondensierbaren Gases von 10^{-4} Torr, das an einem gleichen Film von 293 °K beim Überleiten von Ameisensäure-Dampf von 10^{-1} Torr entstanden ist

Widerstand des Films in Z in den ersten 10 min nach Beginn des Überströmens ungeändert. Die erste Menge des bei dem Zerfall der Ameisensäure am ersten Film in B entstandenen, bei 90 °K nicht kondensierbaren Gases blieb am ersten Film haften. Nachdem dieser Film aus-

reichend besetzt ist, verläßt das Gas das Gefäß B, passiert die Kühlfallen und gelangt auf den Film in Z, dessen Widerstand nun anwächst, und zwar um einen ähnlichen Betrag (25 bis 30 %) wie bei der Einwirkung von reinem Kohlenmonoxyd (Bild 7).

Der Zerfall der Ameisensäure-Molekel könnte nach den Gleichungen



erfolgen. Nach I entstehen Gase, die beide den Filmwiderstand erniedrigen. Für den Zerfall bei Raumtemperatur kommt also nur Gl. II in Betracht. Adsorbierte H_2O -Molekeln setzen zwar auch den Filmwiderstand herab, aber, wie der Vergleich in Bild 6 und 7 zeigt, wesentlich schwächer als CO -Molekeln.

Danach hat man sich den Zerfall der Ameisensäure bei Raumtemperatur am Nickelkatalysator wie folgt vorzustellen. Der geringe Zeitbedarf der Chemisorption zeigt an, daß die Molekel über nur ein Atom chemisorbiert wird. Wahrscheinlich werden die freien Elektronenpaare des Carbonyl-Sauerstoffs am Elektronengas des Nickels anteilig (anfänglicher Widerstandsabfall). Durch den Elektronenübergang zum Katalysator hin werden die Bindungen vom Kohlenstoff- zum Wasserstoff-Atom und zur Hydroxyl-Gruppe gelockert. Bei hinreichender thermischer Energie — Raumtemperatur genügt bereits — kann an diesen Bindungen ein Zerfall eintreten; es entstehen H_2O - und CO -Molekeln, die teilweise adsorbiert bleiben (anschließender Widerstandsanstieg).

Erhöht man die Temperatur, so kann die Aktivierungsenergie zur Einstellung des Wassergasgleichgewichtes am Nickelkontakt aufgebracht werden, das bei nicht zu hohen Temperaturen ganz auf der Seite von Kohlendioxyd und Wasserstoff liegt. Es bilden sich also diejenigen Zerfallsprodukte, die in Gegenwart eines Nickelkatalysators bei höheren Temperaturen im allgemeinen beobachtet werden.

Sauerstoff an Wismut-Filmen¹²⁾

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die reine Oberfläche eines gut leitenden Metalls stehen für den zum Zerfall der O_2 -Molekeln in Atome erforderlichen Elektronenübergang zur Molekel an der Oberfläche des Metallfilms eine ausreichende Zahl von Leitungselektronen zur Verfügung, so daß (Bild 8) der Film-Widerstand auch bei tiefer Temperatur (90 °K) und kleinen Drucken (10^{-5} Torr) spontan um etwa 50 % ansteigt. Der Zerfall der O_2 -Molekel erfolgt also so kurzzeitig, daß er im einzelnen nicht beobachtet werden kann.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die den Zerfall herbeiführende Katalysatoroberfläche die eines Halbmetails wie z. B. Wismut ist, dessen Konzentration an Leitungselektronen gering ist im Verhältnis zu der eines gut leitenden Metalls; die spezifische Leitfähigkeit eines Wismutfilms beträgt bei 293 °K nur $1/15$ von der eines Nickelfilms und nimmt außerdem — im Gegensatz zum Nickelfilm — mit der Temperatur ab, hat also Halbleitercharakter.

Läßt man nun bei tiefer Temperatur (77 °K), bei welcher die Konzentration an Leitungselektronen bei einem Wismut-Film erst recht klein ist, Sauerstoff von 10^{-5} Torr

¹²⁾ R. Suhrmann u. H. Keune, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 898 [1956].

einwirken, so beobachtet man zu Anfang das entgegengesetzte Verhalten wie bei einem Nickelfilm: Der Widerstand nimmt zu Anfang spontan um fast 20⁰/₁₀₀ ab (Bild 13). Die O₂-Molekel zerfällt also zunächst nicht in Atome, sondern erleidet eine Elektronenverschiebung in Richtung der Wismut-Oberfläche, entsprechend der Bildung der Vorstufe von O₂⁺-Ionen, wie sie an Wolfram von Gomer und Inghram mit dem Feld-Ionenmikroskop gefunden wurden⁶).

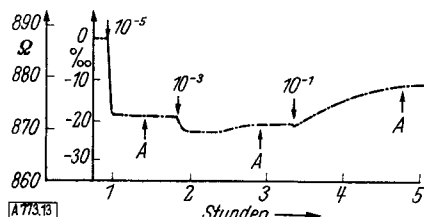


Bild 13

Widerstandsänderung eines durchsichtigen Wismutfilms von 77 °K bei Adsorption von Sauerstoff

Bei Sauerstoff-Zugabe von 10⁻³ Torr ist die Widerstandsabnahme schon geringer; aber jetzt tritt etwa 20 min nach der Zugabe eine neuartige Erscheinung auf: Der Widerstand steigt langsam an. Nach Abpumpen (A in Bild 13) hört dieser Anstieg wieder auf. Nach Zugabe von 10⁻¹ Torr ist nur noch ein kleiner Widerstandsabfall festzustellen, der bald in einen monotonen Anstieg übergeht. Jetzt erfolgt also ein Zerfall der O₂-Molekeln in Atome, welche Metallelektronen zu sich herüberziehen.

Beim gleichen Versuch bei 90 °K (Bild 14) beginnt der Widerstandsanstieg bereits kurz nach der Einwirkung von 10⁻³ Torr Sauerstoff und ist auch ausgeprägter als bei der

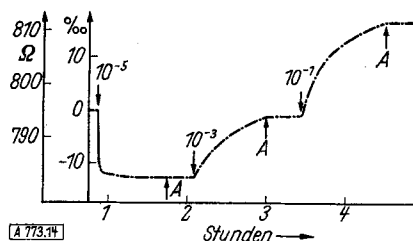


Bild 14

Widerstandsänderung eines durchsichtigen Wismutfilms von 90 °K bei Adsorption von Sauerstoff

tieferen Temperatur. Bei Raumtemperatur schließlich (Bild 15) ist bei 10⁻⁵ Torr nur eine geringfügige Widerstandsabnahme zu beobachten, welcher sehr bald ein Anstieg folgt.

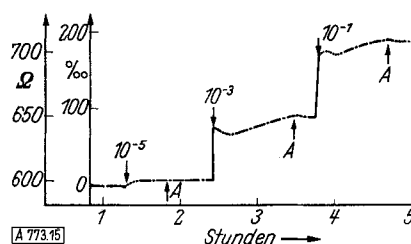


Bild 15

Widerstandsänderung eines durchsichtigen Wismutfilms von 293 °K bei Adsorption von Sauerstoff

Den Gesamtvorgang des Sauerstoff-Zerfalls am Wismutfilm kann man sich nun wie folgt vorstellen. An der Filmoberfläche sind Zentren großer und kleiner Elektronenaffinität vorhanden, wobei die ersteren, welche leichter Elektronen aufnehmen als abgeben, an Zahl überwiegen. Bei sehr kleinen Drucken werden vorwiegend die Zentren größerer Elektronenaffinität besetzt, an denen die O₂-Molekeln im Sinne der O₂⁺-Ionen polarisiert werden. Durch Wärmebewegung gelangen sie von dort auf Nachbarzentren kleinerer Elektronenaffinität, an denen sie Elektronen aufnehmen können und hierbei in Atome zerfallen. Bei höheren Drucken werden auch diese Zentren von vornherein besetzt. Ist die Temperatur genügend hoch, so kann nun auch der umgekehrte Prozeß eintreten: Wiedervereinigung von O-Atomen zu O₂-Molekeln und Abgleiten auf Zentren größerer Elektronenaffinität. Deshalb die Minima nach 10⁻³ und 10⁻¹ Torr und die schwache Widerstandsabnahme beim Abpumpen in A.

Die Anstiegskurven bei tiefen Temperaturen und 10⁻¹ Torr befolgen, wie zu erwarten, ein Exponentialgesetz (Reaktion 1. Ordnung). Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei zwei Temperaturen kann man die Aktivierungsenergie des mit der Widerstandszunahme verknüpften Vorgangs berechnen, die sich zu 180 cal/Mol ergibt, also um 70% größer ist als die Erstarrungsenthalpie des Sauerstoffs von 106 cal/Mol. Sie dürfte daher im wesentlichen für den Platzwechsel der O₂-Molekeln von Zentren größerer zu solchen kleinerer Elektronenaffinität erforderlich sein.

Eingegangen am 11. September 1956 [A 773]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Lösung des Problemes Schwefelwasserstoff

Von Prof. Dr. F. SEEL

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Es wird eine einfache Anordnung vorgeschlagen, die es erlaubt, zur qualitativen Analyse aus einer Mischung von Schwefel, Paraffin und einem Füllstoff dosierte Mengen von Schwefelwasserstoff durch Erhitzen zu entwickeln.

Da Schwefelwasserstoff ein sehr unangenehm riechendes und zudem äußerst giftiges Gas ist, sind zahlreiche Versuche unternommen worden, dieses klassische Reagens durch andere Stoffe zu ersetzen. So wurden z. B. Trennungsgänge ausgearbeitet, die Natriumsulfid, Zinksulfid oder Natriumthiosulfat als Fällungsmittel verwenden. In neuerer

Zeit wurden insbesondere organische Stoffe, wie Thioacetamid¹⁾ und Ammonium-monothiocarbaminat²⁾, die leicht zu Schwefelwasserstoff hydrolysiert werden können, empfohlen oder Stoffe, wie N-substituierte Dithiocarbami-

¹⁾ H. Flaschka u. H. Jacobljevič, *Analyt. chim. Acta* 4, 247, 352 [1950].

²⁾ E. Wiberg u. R. Bauer, *diese Ztschr.* 64, 270 [1952].