

Über den Zusammenhang von Aktivierungswärme und Aktionskonstante bei heterogenen Reaktionen.

Von
F. Kunze.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

In einer früheren Arbeit¹ wurde eine Erklärung versucht für den des öfteren zu beobachtenden funktionellen Zusammenhang von Aktivierungswärme und Aktionskonstante. Es soll im folgenden versucht werden, diese Ansicht, die als Theorie der wirksamen Energiezustände (Th. w. E. Z.) bezeichnet sei, auf die in der heterogenen Kinetik als *Constable-Cremersche*² Beziehung bekannte Funktion anzuwenden.

Für die Dehydratisierung von Äthanol an heterogenen Katalysatoren hat a. a. O. Cremer eine exponentielle Beziehung zwischen Aktivierungswärme q und Aktionskonstante C aufgezeigt. Für die Geschwindigkeitskonstante k dieser an verschiedenen Kontakten ablaufenden Reaktion ergab sich die empirische Beziehung:

$$k = C \cdot e^{-q/RT} = a \cdot e^{q/R\Theta} \cdot e^{-q/RT}. \quad (1)$$

Hierin ist a eine für die Reaktion charakteristische allgemeine Aktionskonstante; Θ ist die Herstellungstemperatur des Katalysators.³ Die Reaktion verläuft also an verschiedenen Katalysatoren mit verschiedenem q , dabei ändert sich C gemäß (1) nach der Beziehung:

$$C = a \cdot e^{q/R\Theta}, \quad (2)$$

¹ F. Kunze, Mh. Chem. 78, 280 (1948).

² F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) 108, 355 (1925). — E. Cremer, Z. physik. Chem. (A) 144, 231 (1929).

³ E. Cremer und G. M. Schwab, Z. physik. Chem. (A) 144, 243 (1929). — G. M. Schwab, Z. physik. Chem. (B) 5, 406 (1929); Katalyse, S. 196ff. Berlin 1931.

d. h. die beiden Konstanten q und C ändern sich in *gleichem* Sinne. Wie weiter aus (1) ersichtlich, werden für $T = \Theta$ alle Werte $k = a$; d. h. für die jeweilige Herstellungstemperatur werden die Geschwindigkeiten an allen Katalysatoren *gleich* groß. Bemerkenswerterweise schneiden sich nun, wenn man die Werte $\log k$ für die erwähnte an verschiedenen Katalysatoren verlaufende Reaktion gegen $1/T$ aufträgt, die so erhaltenen Linien in einem Punkt, d. h. es läßt sich eine Temperatur extrapoliieren, bei der alle k praktisch identisch werden.

Cremer und *Schwab* erklären diesen Zusammenhang zwischen q und C sowie die Temperatur eines gemeinsamen k -Wertes damit, daß bei allen verwendeten Katalysatoren die *Herstellungstemperatur gleich* gewesen sei und daß die Katalysatoroberflächen bei dieser Temperatur statistisches Gleichgewicht erreicht hätten. Dadurch sei die Anzahl der Zentren, an denen die Reaktion praktisch verläuft, festgelegt. Die für jeden Katalysator verschiedene Überschußenergie E seiner aktiven Atome, z. B. von Eckatomen, über seine normalen Atome, etwa innerhalb einer Gitterebene, bestimme dann das jeweils gefundene q , das sich zu: $q = q_h - (\lambda_a + E)$ ergibt, worin q_h die Aktivierungswärme der homogenen Reaktion, λ_a die Adsorptionswärme des Substrats am Katalysator bedeutet (Mittelwert).

Die verschiedene R. G. an verschiedenen Katalysatoren ist nach dieser Auffassung eine ausschließliche Wirkung des jeweiligen Katalysators und ist nur durch dessen Struktur, nicht aber durch irgendwelche Eigenschaften der reagierenden Molekel selbst bestimmt; denn von diesen tritt ja nur die Größe q_h auf. Obige Deutung kann demnach auch nur auf heterogen katalysierte Reaktionen angewendet werden. Das befriedigt jedoch insofern nicht, als ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den experimentellen Größen q und C auch an zahlreichen homogen katalysierten Reaktionen zu beobachten ist. Es soll daher versucht werden, eine allgemeine Deutung, wie sie vom Verfasser zunächst für die Beeinflussung homogener Katalysen versucht worden ist, zur Deutung der oben besprochenen Beziehung anzuwenden.

Macht man, wie das meistens geschieht, die einfachste Annahme, daß nämlich alle aktivierten Molekeln eines beliebigen homogen oder heterogen reagierenden Systems gleich rasch reagieren, so haben nach (1) alle reagierenden Molekeln praktisch die gleiche Energie q_0 , wo q_0 den Mindestwert der Aktivierungsenergie bedeutet; denn die Zahl der energiereichereren Molekeln nimmt mit $e^{-q/RT}$, d. h. sehr rasch, mit q ab, weshalb sie zu vernachlässigen sind. Anders wird das aber, wenn die Reaktionswahrscheinlichkeit, d. h. die Konstante C , mit dem Energieinhalt zunimmt. Dann dürfen die Molekeln, deren Energie größer als q_0 ist, *nicht mehr* vernachlässigt werden und (1) ist — streng durch ein Integral — in erster Näherung durch eine Summenformel zu ersetzen nach

$$k = \sum k_i = \sum_{i=1 \dots \infty} c_i \cdot e^{-q_i/RT}; \quad (3)$$

die experimentell ermittelten q und C stellen nun Summenwerte dar, gemittelt über alle Molekülen, die praktisch einen Beitrag zu k leisten. Ändert sich jetzt, aus irgendeinem Grund, nichts anderes als nur die Anzahl der in (3) zu summierenden Glieder, so ändern sich auch die experimentellen Werte q und C , aber nicht unabhängig voneinander, sondern so, daß eine charakteristische funktionelle Beziehung zwischen ihnen zu bestehen scheint. Eine Änderung der Zahl der in (3) zu summierenden Glieder wird aber zu einer in vielen Fällen naheliegenden, ja zwangsläufigen Annahme, wenn man noch die Hypothese einführt, daß die Aktivierung ein Zustand ist, in dem jederzeit — auch nach beliebig kurzer Lebensdauer — *Desaktivierung*, in dem aber erst von einer gewissen *Mindestlebensdauer* an Reaktion eintreten kann. Dies entspricht auch dem Umstand, daß Desaktivierung — etwa durch Stoß — als *äußerer* Vorgang aufzufassen ist, dessen Eintritt von den inneren Koordinaten des aktivierte Komplexes unabhängig sein wird, während „Reaktion“ ein *innerer* Vorgang innerhalb des Stoßkomplexes ist, zu dessen Zustandekommen eine endliche mittlere „Anlauf“- bzw. „Einstellungs“-Zeit als notwendig angenommen werden kann. In diesem Sinne entscheidet die mittlere Lebensdauer des aktivierte Zustandes über die Reaktionswahrscheinlichkeit einer angeregten Molekel. Diese ist jedenfalls um so größer, je *seltener* Aktivierung und Desaktivierung erfolgen. Bei der *homogenen Katalyse* ist daher die Stoßzahl bzw. -ausbeute, mit der Energie ausgetauscht wird, maßgebend; bei der *heterogenen* ist es dagegen die Geschwindigkeit, mit welcher die Substratmolekel Energie austauscht (sowohl mit ihresgleichen als auch mit dem *Katalysator*). Demnach wäre also die Ursache einer positiven *Katalyse* in einer gehemmten Energieübertragung in der Adsorptionsschicht zu suchen. Bei der homogenen Katalyse glauben wir den erwähnten Energieaustausch in demnächst⁴ zu veröffentlichen Versuchen bereits nachgewiesen zu haben, bei der heterogenen Katalyse wären entsprechende Versuche noch anzustellen. Eine lange Lebensdauer der Aktivierung führt zu hoher Reaktionsgeschwindigkeit, bei *niedrigen* Werten sowohl von q als auch von C , da dann die in (3) zu summierenden Glieder auch diejenigen mit kleinen q - und C -Werten umfassen; hierfür ist langsame Energieübertragung notwendig, und daher sollten solche Stoffe die besten *positiven Katalysatoren* sein, bei denen die Energieübertragung infolge ihres Baues, etwa wegen besonders wirksamer Störstellen, stark gehemmt ist. In diesem Sinne läßt sich verstehen, warum die heterogene Katalyse vorzüglich an solchen

⁴ Erscheint in den Mh. Chem.

Punkten vor sich geht, wo durch Fremdatome oder irgendwelche andere Gitterstörungen der Energieaustausch erschwert ist.

Es ist nun leicht zu zeigen, daß (1) eine Folgerung aus der Th. w. E. Z. ist. Im Sinne dieser Theorie beruht ja die verschiedene Wirkung verschiedener heterogener Katalysatoren nur darauf, daß jeweils ein verschiedener Teil der gesamten in (3) dargestellten Summe wirksam ist, und dies führt direkt zu der Forderung, daß sich q und C — wenn überhaupt — *gleichsinnig* ändern. Bekanntlich bestimmt man q aus dem Temperaturkoeffizienten einer Reaktion. Daher besitzen in (3) die Glieder mit größerem q einen größeren T -Koeffizienten. Das bedeutet aber, daß mit steigender Versuchstemperatur der Anteil der höheren Energiezustände ständig zunimmt, bis es schließlich sogar gleichgültig werden kann, wie viele der niedrigen Energiezustände für k mitzuzählen sind, d. h. praktisch für alle Katalysatoren die gleiche Summe (3) wirksam wird. Bei Temperatursteigerung wäre also zu erwarten: a) allmähliche Erhöhung von q , b) Angleichung der Werte k für sämtliche Katalysatoren. An Stelle der von Cremer und Schwab geforderten Schar von Geraden, die sich in einem Punkt schneiden, erhält man allerdings eine Schar von etwas gekrümmten Kurven, die sich mit zunehmender Temperatur immer mehr nähern. Da die Krümmung im experimentell zugänglichen Temperaturbereich nur sehr schwach zu sein braucht, kann auf experimentellem Wege zwischen den beiden Theorien nicht entschieden werden (im vorliegenden Fall müßte die Krümmung tatsächlich unmerklich sein); denn der Schnittpunkt, bzw. der Berührungs punkt liegt bei einer so hohen Temperatur, daß die R. G. in seiner Nähe bereits unmeßbar groß ist. Die experimentellen Ergebnisse sprechen daher in gleicher Weise für die Th. w. E. Z. wie für die Schwab-Cremersche Anschauung. Die erstere zeigt aber jedenfalls, daß man die Verschiedenheit der katalytischen Wirksamkeit nur noch auf eine sehr allgemeine Struktureigenschaft des Katalysators zurückzuführen braucht, so daß diesem nur noch eine auslösende oder auswählende Wirkung zukommt. Der eigentliche Reaktionsmechanismus bleibt dagegen unberührt. Wie an anderer Stelle gezeigt wird, ist auch bereits an einem homogenen System, nämlich der Hydrolyse der Mono-chloressigsäure,⁴ eine der Constable-Cremerschen analoge Beziehung aufgezeigt worden.

Schließlich wird aber die Th. w. E. Z. noch durch eine weitere Erfahrung im Gebiet der heterogenen Reaktionen gestützt, für welche die Schwab-Cremersche Annahme keine Erklärung bietet. Wird nämlich die Aktivierungs dauer so lang, daß alle aktivierte Moleküle abreagieren, dann muß die *Aktivierungsgeschwindigkeit* für die R. G. bestimmt werden, ähnlich wie es für den Übergang einer Homogenreaktion von erster Ordnung (hohe Drucke) in eine solche zweiter Ordnung bekannt ist. Eine heterogene Reaktion nullter Ordnung z. B. sollte also nach unseren

Anschauungen durch passenden *Wechsel des Katalysators* in eine solche gebrochener oder schließlich auch erster Ordnung übergehen können. Ein solcher Übergang ist von *R. Fricke* und *G. Wessing*⁵ bei der Dehydratisierung tatsächlich beobachtet worden, wenn man von Aluminiumoxyd als **Katalysator** zu **Berylliumoxyd** übergeht.

Abschließend soll bemerkt werden, daß es keineswegs die Absicht des Verfassers ist, alle heterogenen Katalysen auf die oben geschilderte Art zu erklären, doch erscheint die Annahme kaum vermeidbar, daß grundsätzlich bei jeder Reaktion die Geschwindigkeit der Energieübertragung einen Einfluß haben kann, wenn er auch oftmals quantitativ durch andere, mehr chemische Einflüsse überdeckt wird. Nur wo solche nicht vorhanden sind, tritt die hier geschilderte physikalische **Katalyse** in den Vordergrund.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* sei für das fördernde Interesse an dieser Arbeit auch hier herzlichster Dank ausgesprochen.

⁵ Z. Elektrochemie 49, 274ff. (1943).