

Über den reaktionsbereiten Zustand von desorbierten Gasmolekülen.

Von

G. F. Hüttig und L. Žagar.

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(*eingelangt am 30. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1948.*)

1. Problemstellung.

Für die *H. S. Taylorsche¹* Lehre von der „aktivierten Adsorption“ hat *J. E. Lennard-Jones²* ein anschauliches energetisches Bild gegeben. Aus diesem Vorstellungskreis heraus kann man schließen, daß der Desorptionsvorgang der aktiviert adsorbierten Moleküle keineswegs nur auf dem Wege

aktiviert adsorbiert → nach *van der Waals* adsorbiert → normaler Gaszustand

zu erfolgen braucht, sondern daß daneben auch der Weg

aktiviert adsorbiert → aktiver Gaszustand → normaler Gaszustand
beschritten werden könnte.

Denjenigen Molekülen des Adsorptivs, welche auf dem letzteren Weg in die Gasphase zurückgelangen, wird in dem aktiven Gaszustand eine erhöhte Reaktionsbereitschaft zukommen. Das heißt also, daß die katalytische Wirkung des Adsorbens sich nicht nur auf die in der Oberfläche adsorbierten Moleküle beschränkt, sondern auch in einem Teil der angrenzenden Gasphase zur Geltung gelangt. Die Ausdehnung dieses katalytisch wirksamen Gasraumes wird unter anderem von der Lebens-

¹ *H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. 53, 578 (1931); Trans. Faraday Soc. 28, 137 (1932).

² *J. E. Lennard-Jones*, Trans. Faraday Soc. 28, 341 (1932). — Vgl. auch die Darstellung von *W. Hunsmann* in dem von *G.-M. Schwab* herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Bd. IV, S. 405ff. Wien: Springer-Verlag. 1943.

dauer des aktiven Gaszustandes abhängen. Ist diese Lebensdauer genügend groß, dann ist ein direkter experimenteller Beweis seiner Existenz dadurch möglich, daß die Katalyse beispielsweise von einer Reaktion A-gasförmig + B-gasförmig \rightarrow AB-gasförmig so vollzogen wird, daß sich die beiden Komponenten nicht schon auf der Katalysatoroberfläche, sondern erst unmittelbar nach der Desorption im Gasraum begegnen. Über die Ergebnisse von Versuchen, welche in dieser Richtung ausgeführt wurden, wird im nachfolgenden berichtet.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß ähnliche Überlegungen auch für die Moleküle der starren Adsorbensoberfläche berechtigt sind. Der hier bei der Desorption in Summa resultierende Übergang von den in aktivierte Bindungen befindlichen Oberflächenmolekülen des Adsorbens zu dem stabilen, nach außen hin chemisch ungebundenen Oberflächenzustand könnte ebenfalls auf dem Wege über aktivierte, nach außen hin chemisch ungebundene Oberflächenzustände stattfinden. Beobachtungen von *J. A. Hedvall*³ und Mitarbeitern weisen deutlich auf das Bestehen eines solchen sehr langlebigen Phänomens hin. Es ist auch bekannt, daß eine stabile Oberfläche unmittelbar nach einer adsorptiven und desorptiven Behandlung bei einer neuertlichen Adsorption nicht wieder die Eigenschaften der ursprünglichen stabilen Oberfläche zeigt. Über die diesbezüglichen Versuche soll in einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

2. Versuchsanordnung.

Diese besteht im *Prinzip* aus zwei konzentrisch ineinanderliegenden Glasrohren, von denen das äußere Rohr von der Gaskomponente A (z. B. Kohlenmonoxyd), das innere Rohr von der Gaskomponente B

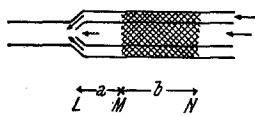


Abb. 1.

(z. B. Sauerstoff) durchströmt wird (vgl. Abb. 1). Ein Vermischen der beiden Gase erfolgt erst bei dem *Zusammenströmen* in der Ebene *L*, also *nachdem* die beiden Gase bereits den Katalysator *K* verlassen haben.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in der Abb. 2 schematisch dargestellt. Als *I* und *I'* sind zwei Gasometer bezeichnet, welche mit CO bzw. O₂ angefüllt sind. Von da aus strömt jedes Gas für sich durch die mit Kalilauge und anschließend mit konz. H₂SO₄ beschickten Waschflaschen *2* bzw. *2'*, hierauf durch die Kapometer *3* bzw. *3'*. Ein allenfalls in dem CO vorhandener

³ *J. A. Hedvall* und *O. Runehagen*, *Naturwiss.* **28**, 429 (1940). — *J. A. Hedvall* und *K. Olsson*, *Z. anorg. allg. Chem.* **243**, 237 (1940).

geringfügiger O_2 -Gehalt wurde beseitigt, indem das Gas vor dem Passieren der Waschflaschen über glühenden Platinasbest geleitet wurde. Dann tritt die eine Gaskomponente in das äußere, die andere in das innere Katalysatorrohr ein. Diese lagern in einem horizontal gestellten elektrischen Ofen 4. Der Katalysator, die Stelle L und die Lötstelle des Thermoelementes liegen in dem mittleren temperaturhomogenen Teil des Ofens. Die anderen Enden des Thermoelementes sind an das Millivoltmeter 5 angeschlossen. Das aus dem Ofen abströmende Gasgemisch passiert eine zu Beginn klare Barytlauge, welche sich in einem gegen Luftzutritt allseits abgeschlossenen breiten Reagenzglas 6 befindet.

Die Länge des Ofens betrug 50 cm, die lichte Weite des äußeren Katalysatorrohres 1,2 cm, des inneren Rohres 0,4 cm. Die Katalysatorrohre bestanden aus Jenaer Glas.

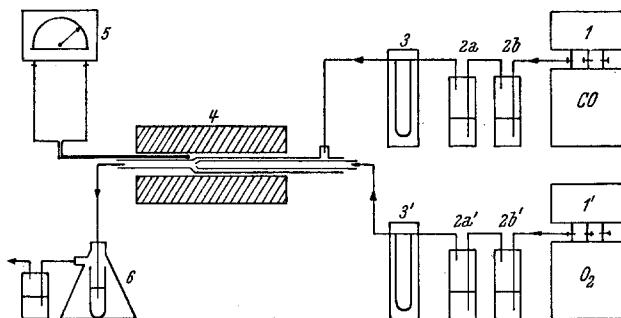


Abb. 2.

Durch sorgfältige Vorversuche wurde insbesondere auch geprüft bzw. sichergestellt die völlige Abwesenheit von CO_2 in dem CO, in dem O_2 , in dem Katalysator und dem Inneren der Apparatur zu Beginn des Versuches; das letztere wurde durch längeres Hindurchspülen von reinem Stickstoff bewerkstelligt, so daß die Gase CO bzw. O_2 zu Beginn des eigentlichen Versuches allmählich eine reine trockene N_2 -Atmosphäre vor sich verdrängten. Eine besondere Sorgfalt wurde auch auf die Sicherstellung der Tatsache verwendet, daß keinerlei Gasgemisch entgegen der Strömungsrichtung etwa von L aus gegen den Katalysator hin diffundiert; in dieser Beziehung wurden unter anderem auch Versuche mit H_2S -Gas und mit Bleiazetat getränktem Papier durchgeführt. Andere Versuche galten der Prüfung der Temperaturhomogenität innerhalb des mittleren Ofenteiles; die Zuleitung des CO bzw. O_2 erfolgte erst dann, wenn der Ofen auf die gewünschte konstante Temperatur eingestellt war.

3. Ergebnisse.

Eine Versuchsserie wurde mit γ -Al₂O₃, eine andere Serie mit Platin-asbest als Katalysator ausgeführt. Grundsätzlich waren die Ergebnisse

in beiden Fällen die gleichen. Wir beschränken unsere Mitteilung auf diejenigen markanten Ergebnisse, welche mit Platinasbest bei einer Temperatur von 280° gewonnen wurden. Bei dieser Temperatur findet ohne Katalysator keine nachweisliche CO_2 -Bildung statt, selbst wenn man ein stöchiometrisches *Gasgemisch* ($2 \text{CO} + \text{O}_2$) durch den Ofen hindurchleitet. Wird hingegen unter den gleichen Verhältnissen das *Gasgemisch* durch den mit dem Katalysator beschickten Ofen geführt, so wird eine sehr starke CO_2 -Bildung beobachtet. Beschickt man das äußere und das innere Rohr mit Katalysator und leitet durch das innere Rohr das reine O_2 , durch das äußere Rohr das reine CO, so wird zwar im Vergleich zu vorhin eine geringere CO_2 -Bildung beobachtet, die aber relativ zu den Effekten der folgenden Versuche immer noch beträchtlich ist. Ändert man die Versuchsanordnung dahin ab, daß man im äußeren Rohr keinen Katalysator hat, so wird gleichfalls eine relativ beträchtliche (im Vergleich zum vorigen Versuch vielleicht etwas geringere) CO_2 -Bildung festgestellt. Vertauscht man in der letzteren Anordnung die Gasströme derart, daß das CO durch das innere (also mit Katalysator beschickte) Rohr, das O_2 hingegen durch das äußere (also katalysator-freie) Rohr hindurchgeht, so wird *keine* CO_2 -Bildung beobachtet.

Die Versuchsreihen, bei denen das O_2 durch das innere, *mit* Katalysator beschickte Rohr, das CO hingegen durch das äußere katalysator/*freie* Rohr strömte, mögen noch durch die folgenden Angaben belegt werden: Die Strömungsgeschwindigkeit des CO betrug bei allen Versuchen 0,07 ccm/sec. Variiert wurde die Strömungsgeschwindigkeit des $\text{O}_2 = v$ (ccm/sec.) und der Abstand $LM (= a$; vgl. Abb. 1), welchen der Katalysator von der Ausströmungsspitze hat; es ist also a der Weg, den das O_2 von dem Verlassen des Katalysators bis zu dem Vermischen mit dem CO zurücklegen muß. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

$a = 0 \text{ cm}$		$a = 1 \text{ cm}$		$a = 1,5 \text{ cm}$		$a = 3 \text{ cm}$	
10 v	CO_2 -Bildung	10 v	CO_2 -Bildung	10 v	CO_2 -Bildung	10 v	CO_2 -Bildung
1,0	mäßig	1,6	mäßig	0,8	stark	1,0	keine
1,3	stark	1,8	gering	1,6	mäßig	1,3	keine
1,8	in Spuren	2,9	gering	2,3	gering	2,0	keine
2,7	keine						

Diese Beobachtungen wurden gleich zu Beginn des Versuches gemacht und können unbegrenzt lange (über viele Stunden hinaus) in der gleichen Weise angestellt werden. Der Nachweis von Ozon bei dem Austritt des O_2 aus dem Katalysator gelang nicht. Wird so wie bei den eben beschriebenen Versuchen bei 280° das O_2 durch das innere und das CO durch das äußere Rohr geleitet, wobei jedoch *beide* Röhren *ohne* Kata-

lysator bleiben, und wird der Sauerstoff vor seinem Eintritt in den Ofen mit Hilfe eines Induktoriums kräftig ozonisiert, so tritt eine geringe CO_2 -Bildung ein.

4. Diskussion.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen muß man folgendes schließen: Der Sauerstoff bewahrt sich seinen angeregten, reaktionsbereiten Zustand auch noch eine Zeitlang, nachdem er von der Katalysatoroberfläche desorbiert wurde. Bei unserer Versuchsanordnung konnte er diesen angeregten Zustand auf einem Transport über Strecken bis zu 1,5 cm bewahren, jedoch nicht mehr über Strecken von 3 cm. Es ist zweifelhaft, ob dieser angeregte Zustand als Ozon anzusprechen ist.

Analoge Feststellungen in bezug auf das Kohlenmonoxyd konnten nicht gemacht werden. Doch kann man daraus noch nicht eindeutig schließen, daß hier derartig angeregte Zustände in der Gasphase nicht vorhanden sind, es ist ebenso denkbar, daß sie nur eine relativ kurze Lebensdauer besitzen. Auf alle Fälle wird man damit rechnen müssen, daß das katalysierte Geschehen nicht nur in der Oberfläche des Katalysators stattzufinden braucht, sondern auch auf das sich bereits vom Katalysator entfernde Substrat übergreifen kann.