

ÜBER VORGÄNGE AN DER OBERFLÄCHE FESTER KATALYSATOREN*

G. RIENÄCKER

(Nach Versuchen gemeinsam mit Dr. N. HANSEN und Dr. J. VÖLTER)

I. Einleitung

Wenn man die Frage beantworten will, worauf die katalytische Aktivität fester Stoffe gegenüber bestimmten Reaktionen zurückzuführen ist, so wird man sowohl den Katalysator seiner stofflichen Natur nach betrachten müssen, als auch die speziellen Eigenschaften der Oberflächenentwicklung, der Formgebung, der Porosität usw. des betreffenden Stoffes.

Selbstverständlich wird man in vielen Fällen der technischen Katalysatoren nicht systematisch und prinzipiell die Ursache der Wirksamkeit des Katalysators anteilmäßig auf den Einfluß der stofflichen Natur einerseits und andererseits der spezifischen Formgebung analytisch aufteilen können, doch ist es wohl zweckmäßig, prinzipiell diese beiden Faktoren zu unterscheiden. Dabei muß man allerdings immer vor Augen haben, daß beide Faktoren zusammenwirken und erst in ihrer Synthese die gesamte Wirksamkeit des Katalysators ergeben. Mit anderen Worten gesagt : Die stoffliche Natur des Katalysators und die Formgebung des Katalysatormaterials zusammen ergeben erst den ganzen, brauchbaren Katalysator.

Was nun die Bedeutung der stofflichen Natur betrifft, so ist es bekannt und trivial, daß man bei der Suche nach brauchbaren Katalysatoren zuerst einmal den geeigneten Stoff finden muß, der als Katalysator nun die zu katalysierenden Reaktionen beeinflussen soll.

Die Beteiligung eines festen Katalysators am Reaktionsgeschehen setzt Affinitäten zwischen dem Katalysator und den Reaktionsteilnehmern voraus. Diese Aussage ist unabhängig davon, ob man nun grundsätzlich annimmt, daß formulierbare Zwischenverbindungen im Sinne der »Zwischenreaktionstheorie« auftreten, oder ob man annimmt, daß nur eine mehr oder weniger starke Aktivierung der Reaktionspartner an der Oberfläche des Katalysators stattfindet. Durch eine solche Aktivierung kann z. B. die Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktionen im Vergleich zur nichtkatalysierten homogenen Gasreaktion erniedrigt werden. Wir können dann unter geeigneten Umständen die Herabsetzung der AE als Maß der Wechselwirkung zwischen festem Kataly-

* Vortrag in der Chemischen Fakultät der Technischen Universität, Budapest am 10. Mai 1958.

sator und Reaktionsteilnehmern betrachten. Eine solche Aktivierung können wir uns vorstellen als Lockerung der Bindung der Molekeln des adsorbierten Substrates; die Bindungsverhältnisse der Elektronen der Substratmolekel werden also im Kraftfeld des Katalysators verändert.

Dies ist keine Hypothese, sondern SUHRMANN und Mitarbeiter konnten dies in verschiedenen Fällen experimentell beweisen. SUHRMANN und Mitarbeiter haben durch Messung der Elektronenemission dünner Metallfolien und besonders auch durch Widerstandsmessungen sehr dünner Metallfolien nachgewiesen, daß die Elektronenkonzentration in diesen Metallen durch adsorbierte Gase verändert wird [1]. Durch die Adsorption einer Reihe von Molekeln, z. B. vor allem von H_2 , wird der Widerstand des Metalls verringert; die adsorbierten Molekeln geben offenbar Elektronen an die Metallphase ab, sie wirken also als Elektronendonatoren. Andere adsorbierte Gase verringern dagegen die Elektronenkonzentration im Metall, der Widerstand nimmt zu, also die Leitfähigkeit nimmt ab. SUHRMANN deutet dies mit der Aussage, daß in diesen Fällen offenbar Elektronen aus dem Metall anteilig geworden seien an den Elektronen der adsorbierten Molekel.

Ich denke, daß dies sehr vielversprechende Ansätze sind, um den wirklichen Zusammenhängen zwischen der stofflichen Natur der Katalysatoroberfläche und ihrer Wechselwirkung mit den Reaktionsteilnehmern näher zu kommen, und im ersten Teil meines Vortrages möchte ich über eigene Versuche unseres Institutes auf diesem Gebiete berichten.

Der zweite Teil des Vortrages wird sich dann mit der Frage der katalytischen Spezifität definierter Einkristallflächen befassen. Wir hoffen, daß wir damit zu diesen Teilproblemen der Wechselwirkung zwischen Katalysatoroberfläche und Reaktionsteilnehmern einen kleinen zusätzlichen Beitrag geben können.

II. Katalyse an dünnen Metallschichten

In unserem Institut sind gemeinsam mit Herrn Dr. Hansen einige Versuche ausgeführt worden, die nun die Vorgänge an den Oberflächen dünner Nickelschichten bei der Adsorption von bestimmten Gasen, vor allem aber auch bei katalytischen Reaktionen treffen [2].

Wir haben in Anlehnung an die schon erwähnten Versuche SUHRMANNs ebenfalls dünne aufgedampfte Nickelschichten benutzt, und wir haben auch versucht, elektronische Wechselwirkungen zwischen Metalloberfläche und adsorbierten bzw. reagierenden Gasen durch Widerstandsmessungen der Metallschichten zu untersuchen. Im Unterschied zu den Versuchen SUHRMANNs, der bei tiefen Temperaturen oder nur höchstens bei Zimmertemperatur gearbeitet hat, haben wir bei Temperaturen gearbeitet, bei denen katalytische

Reaktionen stattfinden können, um die Oberflächenvorgänge eben unter diesen Bedingungen studieren zu können. Wir hofften, damit einige Beiträge zur Klärung der Vorgänge an den Oberflächen der festen Katalysatoren leisten zu können.

An im Hochvakuum aufgedampften Nickelschichten wurden katalytische Reaktionen untersucht und während der Reaktion oder unter Reaktionsbedingungen Widerstandsmessungen an Filmen mit geeigneten Schichtdicken vorgenommen. Es zeigte sich, daß unter den auch sonst üblichen Reaktionsbedingungen bei 200°C und 40 Torr in einer statischen Apparatur entsprechend den reproduzierbaren katalytischen Messungen auch reproduzierbare und reversible Widerstandsänderungen an ein und demselben Film auftreten.

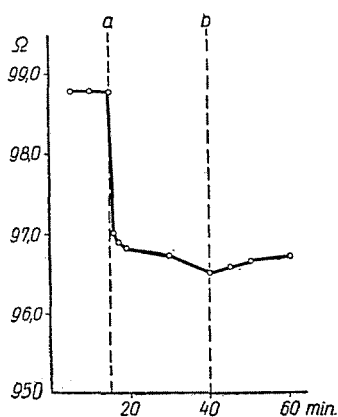


Abb. 1. Widerstandsänderung eines frisch hergestellten und getemperten Nickelfilmes bei Einwirkung von Wasserstoff. a = H_2 zugegeben ($p \sim 70$ Torr); b = H_2 abgepumpt. $t = 201,3^{\circ}\text{C}$

Bringt man auf einen frisch kondensierten und bei 220°C getemperten Nickelfilm zum erstenmal Wasserstoff (etwa 70 Torr bei 200°C), so zeigt der Film eine Widerstandsabnahme (Abb. 1). Diese Widerstandsabnahme geht nur zum Teil beim Abpumpen zurück. Es ist also der größte Teil des Wasserstoffs sehr fest mit der Nickelschicht verbunden. Es ist wahrscheinlich, daß der Wasserstoff dissoziiert ist und Elektronen an das Metall abgegeben hat.

Die Richtung des Elektronenüberganges, d. h. Widerstandsabnahme (Zunahme) bei Elektronenaufnahme (Abgabe) durch das Metall wurde im Anschluß an die Vorstellungen SUHRMANNs durch die chemischen Befunde nahegelegt. Sauerstoff, der nämlich eine starke Widerstandszunahme bewirkt, wird als stark elektronegatives Element Elektronen des Metalls beanspruchen. Eine Widerstandsabnahme z. B. durch Wasserstoff muß daher durch einen entgegengesetzten Elektronenübergang zum Metall gedeutet werden.

Man kann annehmen, daß bei der irreversiblen Wasserstoffaufnahme die Bildung einer Nickel-Wasserstoff-Schicht erfolgt. Die Bezeichnungen reversibel oder irreversibel beziehen sich auf das Abpumpen bei 200° C.

Für die Annahme einer Nickel-Wasserstoff-Schicht sprechen auch die folgenden Versuche :

Während Sauerstoff in größeren Mengen die Schicht irreversibel oxydiert, zeigt Sauerstoff bei kleinen Drucken und 200° C nach einer anfänglichen

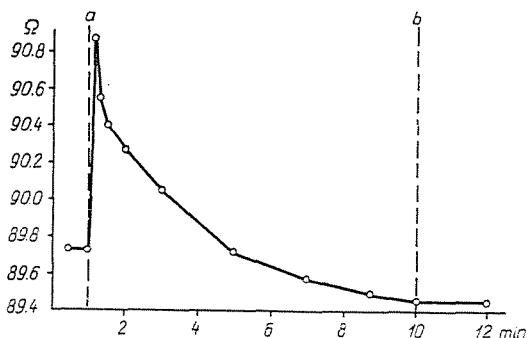


Abb. 2. Widerstandsänderung einer (Ni—H)-Schicht bei Einwirkung von Sauerstoff bei kleinen Drucken. a = O₂ zugegeben ($p \ll 0,1$ Torr); b = O₂ abgepumpt. $t = 205,7^\circ \text{C}$

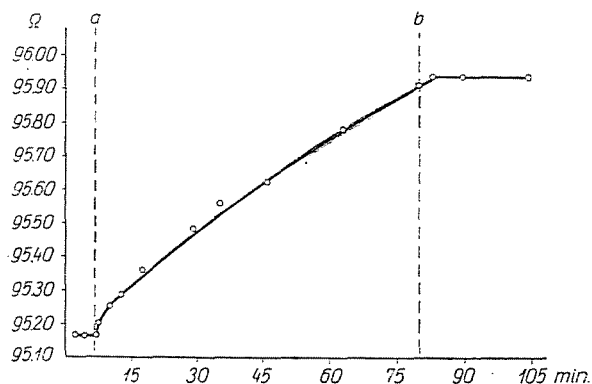


Abb. 3. Widerstandsänderung einer (Ni—H)-Schicht bei Einwirkung von Butadien. a = Butadien zugegeben ($p \sim 35$ Torr); b = Butadien abgepumpt. $t = 201^\circ \text{C}$

Widerstandszunahme sofort wieder ein Absinken des Widerstandes auf ungefähr den Ausgangswert (Abb. 2). Es ist anzunehmen, daß der anfangs chemisorbierte Sauerstoff bei diesen Temperaturen mit dem Wasserstoff der Schicht Wasser bildet.

Bei der Einwirkung von Butadien bei Zimmertemperatur auf eine Nickel-Wasserstoff-Schicht ist keine Widerstandsänderung festzustellen. Bei 200° C zeigt sich jedoch eine allmähliche Widerstandszunahme (Abb. 3.),

die beim Abpumpen erhalten bleibt. Das Butadien wird zweifellos bei diesen höheren Temperaturen durch den Wasserstoff der (Ni—H)-Schicht teilweise hydriert und entzieht so der Schicht den Wasserstoff, wodurch ihr Widerstand zunehmen muß. Diese Widerstandszunahme durch Verbrauch des Wasserstoffs kann wieder rückgängig gemacht werden, indem man anschließend Wasserstoff auf die Schicht gibt.

Auf Grund verschiedener Versuche ist man also berechtigt, als katalytisch wirksame Schicht in reduzierender, wasserstoffhaltiger Atmosphäre eine (Ni—H)-Schicht anzunehmen, die auch beim Abpumpen auf etwa 10^{-6} Torr bei 200° C erhalten bleibt.

Der Widerstand dieser (Ni—H)-Schicht zeigt bei der Einwirkung von zusätzlichem Wasserstoff bei 200° C eine weitere Widerstandsabnahme (Abb. 4). Diese Widerstandsabnahme ist wesentlich geringer, als die Widerstands-

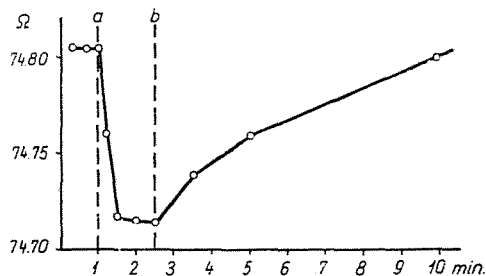


Abb. 4. Widerstandsänderung einer (Ni—H)-Schicht bei Einwirkung von Wasserstoff. a = H_2 zugegeben ($p \sim 52$ Torr); b = H_2 abgepumpt. $t = 210,9^{\circ}$ C

abnahme bei der irreversiblen Erstadsorption von H_2 , sie ist beim Abpumpen des Wasserstoffs reversibel. Es ist bemerkenswert, daß also an einer (Ni—H)-Schicht noch weiterer Wasserstoff unter Elektronenabgabe an den Katalysator adsorbiert und aktiviert werden kann.

Bei einer Hydrierung zeigt sich nun zu Beginn und während der Reaktion eine Widerstandsabnahme, wie sie dieser reversibel adsorbierte Wasserstoff allein bewirken würde.

In Abb. 5 ist dieses Verhalten für das Beispiel der Butadienhydrierung dargestellt. Die obere Kurve gibt den Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit wieder, die untere Kurve zeigt die Widerstandsabnahme. Im Hinblick auf das schon beschriebene Verhalten von Butadien und ein indifferentes Verhalten von Butan bei Reaktionstemperatur kann man folgern, daß bei Hydrierungen nur der Wasserstoff »elektronenaktiv« ist und daß der chemisorbierte Wasserstoff durch Butadien nicht verdrängt wird.

Entsprechendes ist bei der Hydrierung des Benzols der Fall (Abb. 6): Cyclohexan bewirkt keine Widerstandsänderung. Benzol allein eine Widerstandszunahme durch Verbrauch des präadsorbierten Wasserstoffs. Bei

Zugabe von überschüssigem Wasserstoff wird diese Widerstandszunahme kompensiert, und es tritt eine zusätzliche Widerstandsabnahme auf.

Abb. 7 zeigt das Widerstandsverhalten einer (Ni—H)-Schicht beim Zerfall des Ameisensäuredampfes bei 200° C. Gleichzeitig wurde der Umsatz verfolgt, er ist ebenfalls aus dieser Abbildung zu ersehen. Nach einer sofortigen

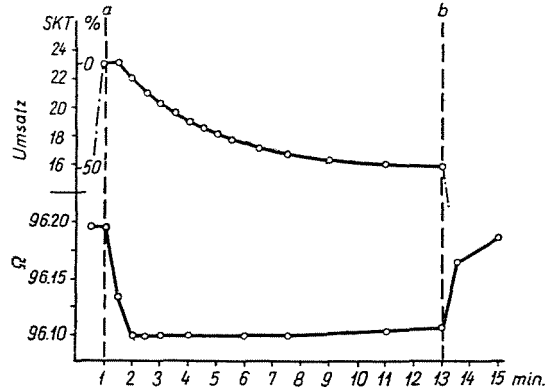


Abb. 5. Aktivität und Widerstandsänderung einer (Ni—H)-Schicht bei der Hydrierung von Butadien. a = Butadien—Wasserstoff-Gemisch 1 : 2 eingelassen ($p \sim 50$ Torr); b = Gemisch abgepumpt. $t = 200,5^\circ \text{C}$

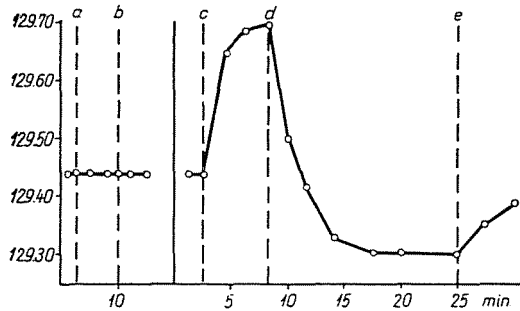


Abb. 6. Widerstandsänderung einer (Ni—H)-Schicht bei der Benzolhydrierung. a = Cyclohexan zugegeben ($p \sim 31$ Torr); b = Cyclohexan abgepumpt; c = Benzol zugegeben ($p \sim 32$ Torr); d = H_2 -Überschuß zugegeben; e = abgepumpt. $t = 200,1^\circ \text{C}$

Widerstandszunahme zeigt die Schicht einen mehr oder weniger starken Rückgang des Widerstandes auf einen Wert, der aber noch wesentlich über dem »Vakuumwert« des (Ni—H)-Filmes liegt. Beim Abpumpen ist dieser Ausgangswert ohne weiteres wieder zu erreichen. Es ist anzunehmen, daß der Rückgang der Widerstandszunahme durch die Chemisorption des entstehenden Wasserstoffs und durch den Verbrauch des Ameisensäuredampfes bedingt ist, da Kohlendioxyd keine Widerstandsänderung bewirkt.

Daß während des Zerfalls der Ameisensäure der Widerstand nicht weiter auf den Ausgangswert zurückgeht, liegt daran, daß schon geringe Mengen Ameisensäuredampf eine beträchtliche Widerstandszunahme bewirken, so daß der Rest nicht zersetzter Ameisensäure die bleibende Widerstandserhöhung bewirkt.

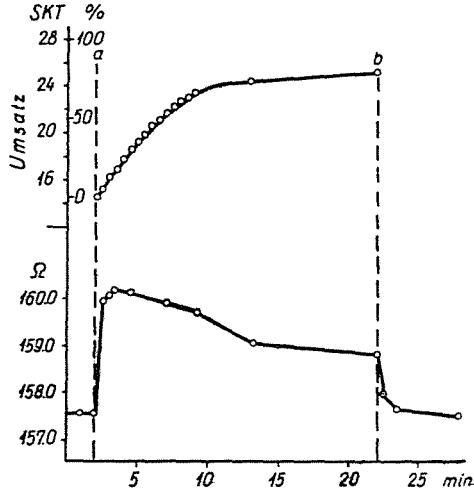


Abb. 7. Aktivität und Widerstandsänderung einer (Ni—H)-Schicht beim Zerfall der Ameisensäure. $t = 201,0^\circ \text{ C}$. a = HCOOH zugegeben ($p \sim 34 \text{ Torr}$); b = abgepumpt

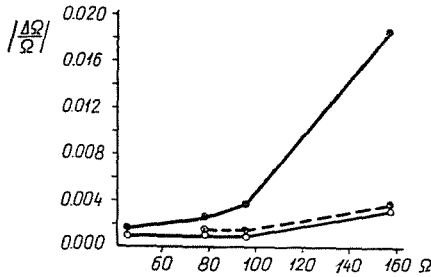


Abb. 8. Relative Widerstandsänderung $\left(\frac{\Delta \Omega}{\Omega}\right)$ mit abnehmender Schichtdicke des (Ni—H)-Filmes, ausgedrückt durch seinen Widerstand. ●—● = HCOOH, ⊙— — — = CO, ○— — — ○ = H₂.

In Abb. 8 ist die relative Widerstandsänderung $\left(\frac{\Delta \Omega}{\Omega}\right)$ ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, gegen die Schichtdicke, ausgedrückt durch den Schichtwiderstand, aufgetragen. Haben bei dickeren Filmen die Widerstandsänderungen durch HCOOH einerseits und H₂ und CO andererseits dieselbe Größe, so wächst die relative Widerstandsänderung durch Ameisensäure bei dünneren Schichten bis auf ungefähr den fünffachen Betrag derjenigen von H₂ und CO.

Man sieht, daß die elektronische Beanspruchung des Katalysators durch die HCOOH-Molekel viel stärker ist als diejenige bei der normalen Chemisorption und daß die Widerstandserhöhung durch Ameisensäure unter Reaktionsbedingungen nicht durch spontan gebildete und chemisorbierte Reaktionsprodukte hervorgerufen werden kann, sondern speziell der Ameisensäure als solcher zuzuschreiben ist. Sie zerfällt demnach an einem derartigen (Ni—H)-Film unter Beanspruchung von Elektronen.

Die Zerfallskurven (Druckdifferenz gegen Zeit) des Ameisensäuredampfes erscheinen in ihrem Verlauf stark gehemmt. Die Abhängigkeit der Halbwertszeit vom Ausgangsdruck läßt auf eine nullte Reaktionsordnung schließen.

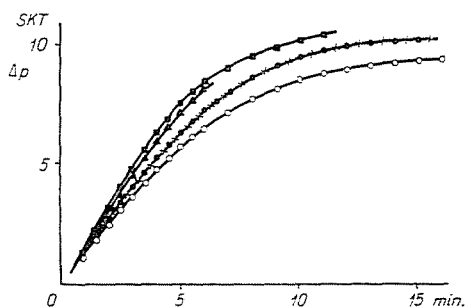


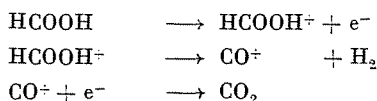
Abb. 9. HCOOH-Zerfall bei Vorbelegung

- = normaler Katalysator, 30 min abgepumpt
- = mit CO vorbelegt
- = mit H₂ vorbelegt
- × = mit H₂O, CO₂ oder HCHO vorbelegt
- ▲ = mit HCOOH mehrmals belegt und nur 10—20 sec abgepumpt

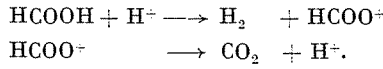
Durch Vorbelegungsversuche konnte die Ursache der starken Hemmung nicht gefunden werden.

In Abb. 9 sind die Vorbelegungsversuche dargestellt. Bei einer Vorbelegung mit CO₂, H₂O oder HCHO zeigt sich kein Einfluß. CO bewirkt eine schwache Hemmung; das Verhältnis der Halbwertszeiten ist ungefähr 6 : 7. Vorbelegung mit Wasserstoff ergibt den entgegengesetzten Effekt einer Verstärkung, ebenso zu geringe Abpumpzeit der Reaktionsprodukte, weil der Wasserstoff längere Zeit zur Desorption braucht.

SCHWAB [3] hat angenommen, daß die Ameisensäure an den von ihm benutzten Metallen und Legierungen unter primärer Abgabe von Elektronen an den Katalysator zerfällt. Auf Grund dieser Annahme wurden von DOWDEN und REYNOLDS [4] auch für das Nickel folgende Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs formuliert :



oder



Auf Grund unserer Ergebnisse möchten wir einen Reaktionsmechanismus vorschlagen für den Ameisensäuredampfzerfall an den hydrierungsaktiven Metallen der achten Nebengruppe, die sich durch eine starke Chemisorptionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff auszeichnen:

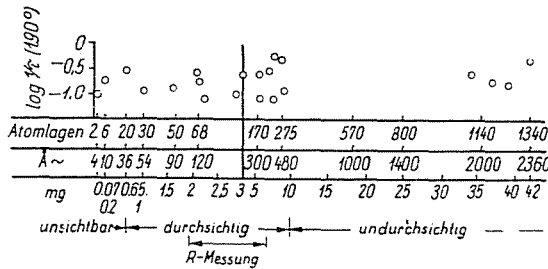
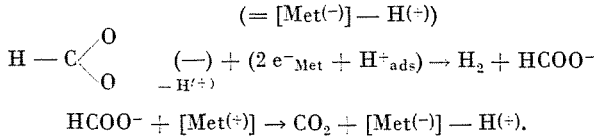


Abb. 10. Abhängigkeit der Aktivität von der Schichtdicke

Dieser Mechanismus entspricht folgenden experimentellen Beobachtungen:

1. Beanspruchung von Elektronen des Katalysators.
2. Wasserstoff ist als Proton präadsorbiert, es liegt eine (Ni—H)-Schicht vor; seine Anwesenheit wirkt, wie wir experimentell nachgewiesen haben, aktivitätssteigernd und ist anscheinend eine Voraussetzung der hohen und reproduzierbaren katalytischen Aktivität.
3. Das Ameisensäure-Molekel kann in HCOO^- und H^+ dissoziieren bzw. eine entsprechende Ladungsverschiebung aufweisen.
4. Kohlendioxyd gibt an einem (Ni—H)-Film keine elektronische Wechselwirkung.

Es wurde weiter die Abhängigkeit der Aktivität von der Schichtdicke an bei 220° C gesinterten Filmen untersucht. In Abb. 10 ist zu sehen, daß die Aktivität zwar in einem gewissen Bereich schwankt, aber bis herab zu einem Filmgewicht von 0,07 mg erhalten bleibt. Idealisiert würde dieses einer Schichtdicke von 3,9 Å oder maximal 2,2 Atomlagen entsprechen. In Anbetracht der Anomalien aller elektronischen Volumeneffekte mit abnehmender Schichtdicke, wie z. B. des spezifischen Widerstandes, des Lichtabsorptionsvermögens

und der magnetischen Eigenschaften, kann man also feststellen, daß im Gegensatz dazu die heterogene Katalyse ein reiner Grenzflächenvorgang ist.

Abb. 11 zeigt zunächst die Abhängigkeit der Aktivität von der Vorerhitzungstemperatur, Vorerhitzungsdauer 0,5^h und 1^h. Die Aktivität nimmt mit steigender Vorerhitzungstemperatur stetig ab. Nimmt man aber die Wärmebehandlung im Augenblick der Schichtherstellung vor, d. h. kondensiert man die Schicht bei den entsprechenden Temperaturen, so zeigt sich ein Verlauf der Aktivität mit einem starken Minimum bei einer Kondensations-

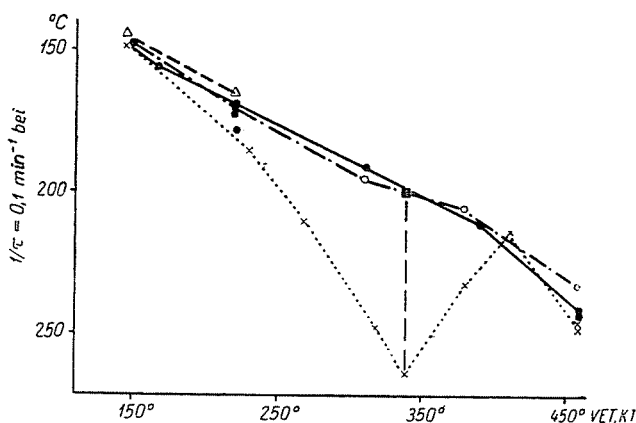


Abb. 11. Abhängigkeit der Aktivität von der Vorerhitzungstemperatur (VET) und von der Kondensationstemperatur (KT)

- — ● = KT = 15° C, Abhängigkeit von der VET, Vorerhitzungsdauer 0,5^h
- — ○ = KT = 15° C, Abhängigkeit von der VET, Vorerhitzungsdauer 1^h
- △ — △ = KT = -183° C, Abhängigkeit von der VET, Vorerhitzungsdauer 0,5^h
- × — × = Bei verschiedenen Kondensationstemperaturen aufgedampft
- = Bei 340° C kondensiert, dann oxydiert und reduziert

temperatur (KT) von 340° C. Bei höheren KT erhält man wieder die aus den Vorerhitzungsversuchen zu erwartende Aktivität. FINCH und Mitarbeiter [5] fanden unter den gleichen Bedingungen eine kubischraumzentrierte Modifikation ($a = 2,78$) bei Kondensationstemperaturen von 300 bis 340° C. Bei Kondensationstemperaturen darüber und darunter fanden sie die normale Nickelmodifikation. Es ist also anzunehmen, daß auch hier die anomale Nickelmodifikation vorliegt, der eine sehr geringe katalytische Aktivität zuzuschreiben ist.

Es wurde ferner der Einbau von Störsubstanzen in die entstehende Schicht untersucht. Wird das Nickel in 1 bis 4 Torr Wasserstoff aufgedampft, ergibt sich eine beträchtliche Aktivitätssteigerung (Abb. 12). Gleichzeitig ist auch der Einfluß der Wärmebehandlung zu ersehen. Wird gleichzeitig Calciumfluorid mitverdampft, ergibt sich eine ähnliche Aktivitätssteigerung, nur wird die Aktivität bei steigenden Vorerhitzungstemperaturen weniger vermindert als in Abwesenheit von CaF_2 .

Abb. 13 zeigt die Abhängigkeit der Aktivitätszunahme von der Verdampfungstemperatur des Calciumfluorids. Es ist ein Maximum der katalytischen Aktivität der unter Zusatz von CaF_2 hergestellten Filme bei einer Verdampfungstemperatur des CaF_2 von 1050°C zu beobachten.

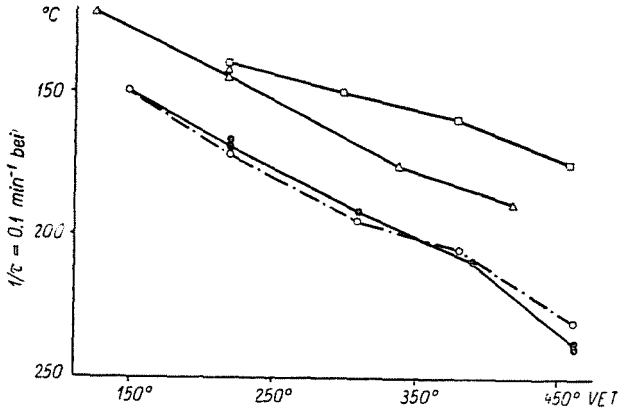


Abb. 12. Einfluß von Störsubstanzen und Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur (VET)

- — ● = ohne Störsubstanz, Vorerhitzungsdauer 0,5^h
- — ○ = ohne Störsubstanz, Vorerhitzungsdauer 1^h
- △ — △ = in H₂ aufgedampft, Vorerhitzungsdauer 0,5^h
- — □ = gleichzeitig CaF₂ verdampft, Vorerhitzungsdauer 0,5^h

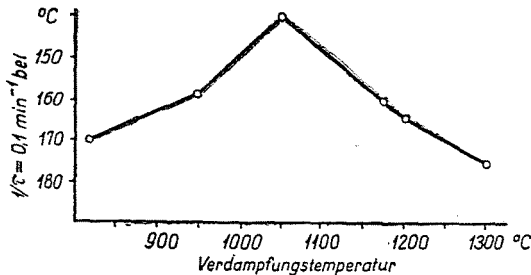


Abb. 13. Abhängigkeit der Aktivität von der Verdampfungstemperatur des gleichzeitig verdampften CaF_2

Diese Arbeiten sind noch keineswegs abgeschlossen, sondern wir sind dabei, sie mit verbesserten Apparaturen in größerem Umfange fortzusetzen. Schon jetzt scheint mit aus diesen Versuchsergebnissen hervorzugehen, daß diese Untersuchungsmethode wertvolle Aufschlüsse über die Vorgänge an Katalysatoroberflächen ergeben kann. Als wesentlichstes Resultat möchte ich noch einmal hervorheben, daß ganz offenbar der Wasserstoff unter Abgabe von Elektronen an die feste Metalloberfläche aktiviert wird, und daß dieser so aktivierte Wasserstoff es ist, der hydrierend wirkt. Es wird von Interesse sein, nun vergleichende Versuche an entsprechenden dünnen Schichten anderer

Metalle anzustellen, und wir wollen auch versuchen, auf ähnlichem Wege Legierungsschichten herzustellen, weil uns dieses Problem ganz besonders beschäftigt. Wir haben ja in vielen Arbeiten nachweisen können, daß z. B. die Fähigkeit der Metalle Nickel, Palladium und Platin zur Aktivierung des Wasserstoffs und zur Hydrierung durch Zulegieren von Kupfer oder Silber sehr stark beeinflußt werden kann. Wir hoffen, diese Fragen durch Widerstandsmessungen an aufgedampften Legierungsschichten noch besser klären zu können.

III. Katalyse an Einkristallflächen

Ich möchte mich nunmehr einem neuen Kapitel zuwenden, nämlich dem Bericht über einige Versuche, die katalytische Aktivität kristallographisch definierter Flächen von Kupfer-Einkristallen zu untersuchen.

Kristallographisch verschiedene Flächen ein und desselben Stoffes, z. B. die Würfelfläche, also (100)-Fläche und etwa die Oktaederfläche, also die (111)-Fläche, unterscheiden sich zuerst einmal durch die verschiedene Besetzungsdichte, die verschiedenen Atomabstände, die verschiedene Konfiguration der Gitterbausteine usw. Sie unterscheiden sich ganz sicher auch in bezug auf die Stärke der Bindung der Gitterbausteine untereinander, also in bezug auf Elektronendichte und Bindungsfestigkeit der Elektronen usw. Es ist einleuchtend, daß dadurch auch die Wechselwirkung solcher Flächen gegenüber adsorbierten Gasen geändert werden müßte, und Untersuchungen mit dem Feldelektronenmikroskop an Einkristallspitzen haben dies z. B. schon sichtbar bestätigt.

Die Frage, ob verschiedene kristallographische Flächen eines Einkristalls nun auch konsequenterweise eine unterschiedliche katalytische Wirksamkeit haben können, ist ebenfalls nicht neu, und es sind durch sowjetische Forscher, z. B. Roginsky [6], schon sehr interessante Ergebnisse auf diesem Gebiet erzielt worden. Ich glaube aber, daß dies Problem noch keineswegs experimentell erschöpfend behandelt ist, und so soll über eine Arbeit berichtet werden, die gemeinsam mit Herrn Dr. VÖLTER in Berlin auf diesem Gebiet ausgeführt worden ist.

Das Prinzip war, die Reaktion möglichst bevorzugt nur an einer einzigen, kristallographisch definierten Fläche des Einkristalles ablaufen zu lassen.

Es wurde ein großer Kupfer-Einkristall aus reinstem, in Vakuum geschmolzenem Elektrolytkupfer nach dem Verfahren von BRIDGMAN [7] hergestellt.

‡ Das Cu wurde in einem Graphittiegel bei einem Vakuum von 10 Torr H_2 geschmolzen. Dann wurde der Tiegel im Verlauf von 15 Stunden mit konstanter Senkgeschwindigkeit von 10 mm/h aus der heißen Schmelzzone des Ofens herausgezogen. Dabei ist das gesamte Kupfer zu einem langen runden Ein-

kristallstab von 24 cm Länge, 2,5 cm \varnothing und einem Gewicht von 840 g erstarrt.

Die kristallographische Orientierung wurde nach der bekannten röntgenographischen LAUE-Rückstrahlmethode bestimmt.

Der Stab wurde unter berechnetem Winkel in Scheiben von rund 2 mm Dicke zersägt. Das geschah mit einer Korundscheibe, die wie eine Kreissäge rotierte. Durch Parallelschnitte war ein Teil der Scheiben beidseitig von (111)-Flächen, ein anderer nur von (100)-Flächen begrenzt. Röntgenographische Kontrollaufnahmen ergaben, daß die Oberflächen der Scheiben höchstens um einen Winkel von zwei Grad von der kristallographischen Fläche abwichen. Die beim Zersägen deformierte Oberflächenschicht wurde vor den Kontrollaufnahmen mit HNO_3 abgeätzt.

Zur Erzielung einer Oberfläche, die erstens möglichst plan und zweitens kristallographisch nicht deformiert ist, mußten die Proben jetzt elektrolytisch poliert werden. Unter bestimmten Bedingungen werden ja bei der Auflösung an der anodisch geschalteten Probe die herausragenden Unebenheiten, die Spitzen und Kanten bevorzugt abgelöst und somit die Oberflächen eingeebnet. Die Oberfläche einer Scheibe betrug rund 10 cm^2 , der Rand hingegen nur rund 1 cm^2 .

Die anschließenden katalytischen Aktivitätsmessungen wurden in einer statischen Apparatur durchgeführt. Der mit den nun nur noch rund 1 mm dicken Einkristallscheiben beschickte Reaktionsraum wurde evakuiert und dann bei verschiedenen Meßtemperaturen mit dem Dampf des Substrates gefüllt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde anhand der Druckänderung pro Zeit manometrisch verfolgt.

Als erste Testreaktion wurde der Zerfall des Ameisensäuredampfes in H_2 und CO_2 untersucht. Der Reaktionsverlauf nach nullter Ordnung wurde mit den üblichen Methoden nachgewiesen. Bei verschiedenen Temperaturen wurden die Halbwertszeiten gemessen und deren Logarithmus gegen die reziproke Temperatur zur Festlegung der sogenannten Arrhenius-Geraden graphisch aufgetragen. Abb. 14 gibt die Meßergebnisse von sechs verschiedenen Katalysatoren. Drei von ihnen zeigten eine (100)-, die anderen drei eine (111)-Oberfläche. Für die Aktivierungsenergie wurden Werte von 22,5–23,9 kcal berechnet. Für sie konnten keine systematischen Unterschiede zwischen den beiden Flächen festgestellt werden. Die Aktivitäten der beiden Flächen wiesen jedoch bemerkenswerte Unterschiede auf. An der Oktaederfläche lief die Zerfallsreaktion mindestens drei- bis viermal schneller ab als an der Kubusfläche. Damit war nachgewiesen, daß für diese Reaktion eine Abhängigkeit von der Kristallfläche besteht.

Als weitere Testreaktion wurde der Hydrazinzerfall untersucht.

Die katalytische Aktivität ist wiederum durch die reziproke Halbwertszeit charakterisiert. Die Aktivierungsenergie der summarischen Zerfallsreaktion ergab sich zu 23,5 kcal.

Auch bei dieser Reaktion ist, wie die Abb. 15 zeigt, eine katalytische Spezifität der Flächen verschiedener Indizierung vorhanden. Der Unterschied der katalytischen Aktivitäten ist zwar etwas geringer, als beim Zerfall des

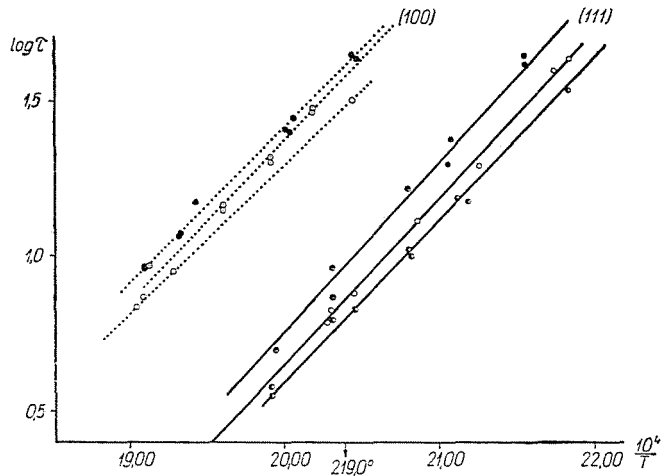


Abb. 14. Zerfall von Ameisensäuredampf an Cu-Einkristallen
 ————— Messungen an (111)-Flächen
 Messungen an (100)-Flächen

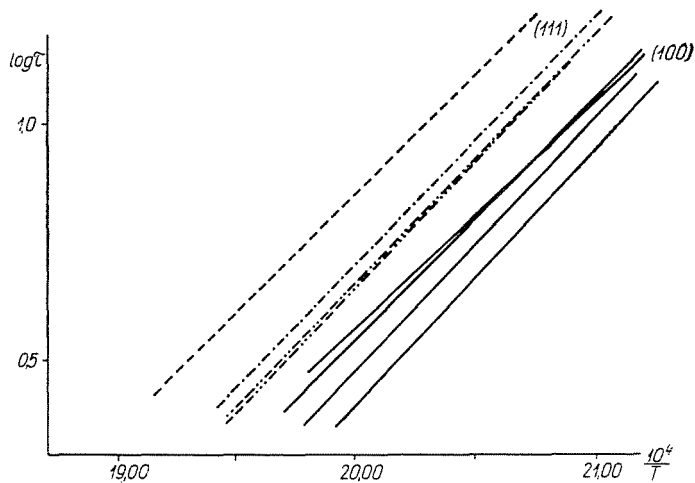


Abb. 15. Zerfall von Hydrazindampf an Cu-Einkristallen
 ————— Messungen an (100)-Flächen
 - - - - - Messungen an (111)-Flächen

Ameisensäuredampfes, aber deutlich vorhanden und mit Sicherheit außerhalb der Versuchsfehler. Interessanterweise ist bei dieser Reaktion nun die Kubusfläche, also die (100)-Fläche aktiver als die Oktaederfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit an der (100)-Fläche ist etwa doppelt so hoch wie an der

(111)-Fläche. Ein Unterschied in den Aktivierungsenergien ist nicht vorhanden.

Wir haben auch andere katalytische Reaktionen an den gleichen Katalysatoren untersucht, z. B. die Dehydrierung verschiedener Alkohole. Leider waren diese Reaktionen, die ebenfalls nach der statischen Methode gemessen worden waren, so schlecht reproduzierbar, daß die Ergebnisse dieser Messungen nicht verwertet werden können.

Zusammenfassend bleibt als experimentelles Ergebnis festzuhalten, daß sowohl beim Ameisensäuredampfzerfall als auch beim Hydrazinzerfall eine katalytische Spezifität der Kristallflächen gefunden worden ist.

Für die Theorie über den Oberflächenzustand des Katalysators ergibt sich daher folgendes Bild: Die unterschiedliche Wirksamkeit läßt sich eindeutig auf den Einfluß der verschiedenen Kristallflächen zurückführen. Zur Erklärung kommt man also hier ohne die Annahme von besonderen Aktivzentren in der Form von Spitzen und Kanten aus. Da die üblichen Katalysatoren alle polykristallin sind und darum stets verschiedene Kristallflächen nebeneinander vorkommen, muß man dementsprechend, aber mit einer unterschiedlichen Wirksamkeit verschiedener Oberflächenbezirke polykristalliner Katalysatoren rechnen.

Damit ergibt sich die weit schwierigere Frage, ob und wie man die verschiedene Aktivität nun auf die spezifischen Eigenschaften der beiden Kristallflächen zurückführen kann. Man stellt sich den wichtigsten Teilschritt der Katalyse, die Chemisorption, nach der Art einer ganz lockeren chemischen Verbindungsbildung an der Oberfläche vor. Dabei kommt es zu einem mehr oder weniger weitgehenden Elektronenaustausch. Der Elektronenaustrittsarbeit des Katalysators kommt somit große Bedeutung zu. Ihre Größe hängt aber eindeutig von der jeweiligen Kristallfläche ab. Damit ist eine katalytische Spezifität grundsätzlich möglich. Die bisher bekannten Werte für die Austrittsarbeit sind allerdings noch nicht sehr zuverlässig. Beim Cu soll sie für die (111)-Fläche um 0,7 eV kleiner sein als für die (100)-Fläche.

Der Zerfall des Ameisensäuredampfes beansprucht im ersten Teilschritt Elektronen der Katalysatoroberfläche, wie im ersten Teil des Vortrages dargestellt worden ist. Bei diesem Sachverhalt ist es verständlich, daß die Oktaederfläche mit der kleineren Elektronenaustrittsarbeit gegenüber dem Ameisensäuredampfzerfall eine höhere Katalysatorwirksamkeit zeigt als die Würfelfläche mit der höheren Elektronenaustrittsarbeit.

Über den elektronischen Mechanismus des Hydrazinzerfalls oder auch der Vorstufe dazu, nämlich der Chemisorption der Hydrazinmolekel, haben wir noch keine exakten Angaben. Die Ammoniakmolekel wird, wie SUHRMANN und Mitarbeiter experimentell bewiesen haben, chemisorbiert unter Abgabe von Elektronen an die Katalysatoroberfläche. Dies ist leicht verständlich, da ja die Ammoniakmolekel ein freies Elektronenpaar besitzt. Es ist wohl

zulässig anzunehmen, daß bei der Chemisorption der Hydrazinmolekel wegen der ähnlichen Elektronenverhältnisse das gleiche geschieht, d. h., daß die Hydrazinmolekel ebenfalls ein Elektronendonator ist. Damit steht in Übereinstimmung, daß bei dieser Reaktion nun die (100)-Fläche mit der höheren Elektronenaustrittsarbeit die höhere katalytische Wirksamkeit hat.

Außer dem elektronischen Faktor können bei der Chemisorption auch sterische, geometrische Faktoren eine Rolle spielen. Es ist naheliegend, zwischen der Größe der Ameisensäuremolekel und den unterschiedlichen Atomabständen auf den beiden Flächen eine Beziehung zu suchen. Doch ein einfacher geometrischer Zusammenhang im Sinne einer Zweipunktadsorption läßt sich hier nicht erkennen.

Die Hydrazinmolekel ist in bezug auf den N—N-Abstand noch kleiner als die Ameisensäuremolekel. Eine vernünftige Beziehung zu den auf den verschiedenen Flächen auftretenden Atomabständen ist hier ebenfalls nicht aufzufinden.

Wir möchten jedenfalls im augenblicklichen Zustand der Versuche und der Diskussion glauben, daß eine genauere Untersuchung des elektronischen Mechanismus dieser Reaktionen eher zu einer Deutung der katalytischen Spezifität von Einkristallflächen führt, als rein geometrische Betrachtungen.

Abschließend sei ein Hinweis gegeben, wo sich bei dieser Arbeit über mehr theoretische Probleme Verbindungen mit der Praxis ergeben können.

Es ist ja allgemein bekannt, daß auch bei einem gegebenen Stoff die katalytischen Eigenschaften ganz wesentlich von seiner Herstellungsmethode abhängen können. So ist es beim Wolframsulfidkatalysator bekannt, daß reines, synthetisch hergestelltes Wolframsulfid als Hydrierungskatalysator bei der Hochdruckhydrierung längst nicht so wirksam ist wie Wolframsulfid, das durch Zersetzung von Thiowolframat sozusagen als Pseudomorphose hergestellt worden ist. Es gibt auch viele andere Beispiele, aus denen hervorgeht, wie groß der Einfluß der Herstellungsmethode bestimmter Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit ist, wobei es sich keineswegs nur um Erzeugung verschiedener Dispersitäten handelt.

Man darf wohl die Vermutung aussprechen, daß hierbei die Frage eine wesentliche Rolle spielen kann, welche Kristallflächen bei bestimmten Herstellungsmethoden bevorzugt ausgebildet werden. Ich denke, daß unter diesem Gesichtspunkt nicht nur Versuche über die Spezifität von Kristallflächen fortgesetzt werden sollten, sondern daß man in diesem Sinne auch die Ursache des Einflusses verschiedener Herstellungsmethoden auf die Eigenschaften von Katalysatoren systematischer erforschen sollte.

IV. Schlußbemerkungen

In dieser Mitteilung konnte nur über einige experimentelle Teilergebnisse berichtet werden. Es sind nur kleine Einzelbeiträge zu einem sehr großen und umfassenden Gebiet. In einer kurzen Zusammenfassung können daher nicht Schlußfolgerungen gezogen werden, die zu anspruchsvoll sind.

Unsere Versuche sind nur Modellversuche, die an besonders ausgewählten, sozusagen idealisierten Laboratoriumsmodellen durchgeführt worden sind. Bei der Kompliziertheit des Gesamtproblems, warum ein bestimmter Stoff, der in einer bestimmten Form vorliegen muß, katalytisch wirksam ist, scheint es aber notwendig, diese Frage in Einzelfragen zu zerlegen und diese Einzelfragen experimentell im Detail zu untersuchen. Das ist eine Frage der wissenschaftlichen Methodik. Es soll aber ausdrücklich hervorgehoben werden, daß es nicht richtig ist, nun dabei den Blick auf das Ganze, auf die Synthese zu verlieren. Im Gegenteil, alle unsere Einzelversuche möchten wir betrachten als Beiträge zum Bau eines vollständigen und umfassenden, wissenschaftlich begründeten Bildes, das uns klar das Wesen der Wirksamkeit von Katalysatoren erkennen läßt.

Das große Ziel muß es sein, mit wissenschaftlicher Methodik auch für die technisch wichtigen Reaktionen geeignete Katalysatoren aufzufinden. Von diesem Ziel sind wir noch sehr weit entfernt, aber wir sind fest überzeugt, daß dies der chemischen Wissenschaft gelingen wird. Es wird bis dahin noch nötig sein, sehr, sehr viele experimentelle Untersuchungen anzustellen, es ist ebenso notwendig, daß die theoretischen Erkenntnisse der Physiker und Chemiker im gleichen Maße weiter fortschreiten.

Zusammenfassung

Bei der Adsorption von Gasen, insbesondere bei der Chemisorption, und bei katalytischen Reaktionen an festen Oberflächen treten elektronische Wechselwirkungen zwischen Katalysatoroberfläche und Substrat auf. Dies ist an verschiedenen Beispielen durch Widerstandsmessungen an dünnen Nickelschichten nachgewiesen worden. Bei Hydrierungen ist der Wasserstoff elektronegativer. Ein Vorschlag für den Mechanismus des Zerfalls des Ameisensäuredampfes konnte aufgestellt werden.

Kristallographisch definierte Flächen metallischer Einkristalle haben eine katalytische Spezifität, diese ist deutlich substratabhängig. Es wird vermutet, daß dies hauptsächlich auf elektronische und weniger auf geometrische Faktoren zurückzuführen ist.

Literatur

1. Z. B.: SUHRMANN, R.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 351 (1952); SUHRMANN, R. und SCHULZ, K.: Z. physik. Chem. N. F. **1**, 69 (1954).
2. RIENÄCKER, G. u. HANSEN N.: Angew. Chem. **68**, 41 (1956); Z. anorg. allg. Chem. **284**, 162 (1956); **285**, 283 (1956); Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 887 (1956).

3. SCHWAB, G. M.: Trans. Faraday Soc. **42**, 689 (1946); Discuss. Faraday Soc. **8**, 166 (1950); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 274 (1949).
4. DOWDEN, D. A. u. REYNOLDS, P. W.: Discuss. Faraday Soc. **8**, 190 (1950).
5. FINCH, G. I., SINHA, K. P. u. GOSWAMI, A.: J. appl. Physics **26**, 250 (1955).
6. ROGINSKY, S. S., TRETJAKOW, J. J. u. SCHECHTER, B.: Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) **100**, 487 (1955); vgl. ferner auch NAKADA, K., SATO, S., u. SHIDA, S., Proc. Japan Acad. **31**, 449 (1955).
7. BRIDGMAN, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 305 (1924).

Prof. Dr. G. RIENÄCKER, Berlin N 4, Hessische Str. 1—2
I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität