

Über den reaktionsbereiten Zustand von desorbierten Gasmolekülen.

(II. Mitteilung¹.)

Von

L. Žagar.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Das in unserer ersten Mitteilung beschriebene Phänomen, demzufolge die von einer starren Oberfläche desorbierten Gasmoleküle sich noch eine Zeitlang in einem angeregten Zustand befinden können, steht im Einklang mit gewissen Beobachtungen auf dem Gebiete der *heterogenen Katalyse*, woselbst man auch gelegentlich gezwungen ist, sich einen Teil der katalytischen Wirkung in der Gasphase statt in der Phasengrenzfläche vorzustellen. So haben *N. J. Kobosew* und *W. L. Anochin*² bei dem Überleiten eines Wasserstoff-Luft-Gemisches über Platinmohr bei Zimmertemperatur noch in einer Entfernung von 11 cm hinter dem Katalysator Wirkungen der Gase festgestellt, wie sie im allgemeinen den freien Wasserstoffatomen zukommen. — *M. W. Poljakow*³ konnte bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an Palladium die Anwesenheit von Hydroxylradikalen in dem Gasraum noch 7 cm von der Katalysatoroberfläche entfernt spektralanalytisch nachweisen. — Ein Übergang aktivierter Gasmoleküle aus der Katalysatoroberfläche in den Gasraum wurde von *P. N. Kochanenko*⁴ bei der katalytischen Zersetzung von Azeton an Nickel beobachtet.

Ein besonderer Aktivierungsmechanismus von im Gasraum befind-

¹ I. Mittlg.: *G. F. Hüttig* und *L. Žagar*, *Mh. Chem.* **79**, 581 (1948).

² *Z. physik. Chem., Abt. B* **13**, 63 (1931).

³ *J. physik. Chem. (russ.)* **3**, 201 (1932).

⁴ *Acta physicochim. URSS* **9**, 93 (1938); *Chem. Zbl.* **1939 I**, 2717.

lichen Molekülen erfolgt auf dem Wege über *Kettenreaktionen*, welche im Sinne von *H. S. Taylor*⁵ und *J. W. Lennard-Jones*⁶ durch aktivierte Adsorption und nachfolgende Desorption auf der Katalysatoroberfläche beginnen und sich in den Gasraum hinein fortpflanzen. — Aber auch die Möglichkeit einer Aktivierung der Moleküle im Gasraum als Folge einer von der Katalysatoroberfläche ausgehenden Reaktionsstrahlung ist mit Rücksicht auf die umfassenden Untersuchungen von *R. Audubert*⁷ keineswegs ausgeschlossen, wenn auch die Theorienbildung in der heterogenen Katalyse von diesem Phänomen bisher fast keinen Gebrauch gemacht hat.

In unserer I. Mittlg.¹ versuchten wir zu diesen Fragen einen experimentellen Beitrag zu geben, indem wir für einen Sauerstoffstrom, der eine Schicht von Platinasbest passiert hatte, eine erhöhte Bereitschaft,

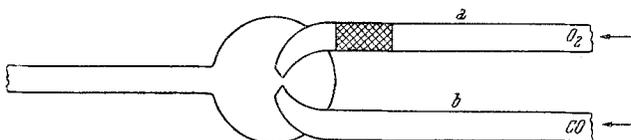


Abb. 1.

sich mit CO zu CO₂ zu vereinigen, festgestellt haben. Die vorliegende Mitteilung bemüht sich, diese Ergebnisse zu erweitern und zu vertiefen und mögliche Einwände experimentell zu prüfen.

Die in der I. Mittlg. ausführlich beschriebene Versuchsanordnung wurde im wesentlichen beibehalten. Nur die konzentrische Anordnung des Rohrpaars wurde gelegentlich durch zwei parallel und symmetrisch gestellte Rohre ersetzt (Abb. 1). Die in einer bestimmten Zeit gebildete Menge CO₂ wurde nach *Pettenkofer* bestimmt und die so gewonnenen Zahlen wurden als Vergleichswerte benützt.

1. Welcher der beiden Reaktionspartner (O₂ bzw. CO) wird aktiviert?

Zunächst haben wir versucht festzustellen, ob nur das Sauerstoffgas als Folge einer Berührung mit dem Katalysator reaktionsfähiger oder ob eine analoge Erscheinung auch in bezug auf das Kohlenmonoxyd wahrnehmbar wird. In der in Abb. 1 gezeichneten Anordnung wurden Versuche durchgeführt, wobei a) bei der einen Versuchsgruppe sich

⁵ J. Amer. chem. Soc. **53**, 578 (1931); Trans. Faraday Soc. **28**, 137 (1932).

⁶ Trans. Faraday Soc. **28**, 341 (1932).

⁷ C. R. Acad. Sci. Paris **196**, 1883 (1933); J. Chim. physique Rev. gén. Colloides **33**, 507 (1936).

der Katalysator nur in dem Sauerstoffstrom, b) bei einer anderen Versuchsgruppe nur in dem Kohlenmonoxydstrom und c) bei einer dritten Versuchsgruppe die Zuleitungen *beider* Gasströme mit dem Katalysator beschickt waren, wobei selbstverständlich die Vermischung beider Gase erst erfolgte, nachdem sie den Katalysator verlassen hatten. Die Reaktion (= CO₂-Bildung) war am stärksten im Falle c und am schwächsten im Falle b.

Um zu prüfen, inwieweit bei diesen Beobachtungen nicht auch ein Eindiffundieren (= „Rückdiffusion“) der einen Gaskomponente entgegen dem Gasstrom der anderen Komponente bis zum Katalysator mit im Spiele ist, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Ihre Anordnung und Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

	Rohr a (mit Katalysator)	Rohr b (ohne Katalysator)	1	2	3	4
d	N ₂	CO + O ₂	0,40	0,40	0,75	0,38
e	O ₂	CO + O ₂	1,40	1,25	1,25	1,05
f	O ₂	CO	5,15	3,00	3,20	2,15
g	CO	O ₂	0,75	0,40	0,20	0,12

Die Versuche wurden viermal in der Reihenfolge d bis g durchgeführt und die Ergebnisse der Einzelreihen sind jeweils in der Tabelle 1 in den Kolonnen 1 bis 4 mitgeteilt, wobei die angegebenen Zahlen die Anzahl Kubikzentimeter einer n/10-Salzsäure bedeuten, welche der in 10 Min. gebildeten CO₂-Menge entsprechen. Die Versuchstemp. betrug 280°, die Strömungsgeschwindigkeit 0,10 ccm/sec. und der Katalysator befand sich nahe an der Ausströmungsspitze.

Wir merken uns vor, daß überall dort, wo O₂ durch den Katalysator strömt (e und f) ein merklicher Zuwachs der CO₂-Ausbeute beobachtet wird. Die großen Unterschiede von f und g auf Rückdiffusionen zum Katalysator zurückführen zu wollen und anzunehmen, daß der Überschuß von O₂ in dem Falle f eine CO₂-Bildung wesentlich mehr begünstigt als der Überschuß von CO in dem Falle g, ist nicht statthaft; wir haben uns durch Sonderversuche überzeugt, daß in einem Sauerstoffstrom, dem 1 Vol.-% CO zugemischt war, über dem Katalysator eine vollständige Verbrennung des CO beobachtet wurde, daß aber auch in dem umgekehrten Fall, wo einem Kohlenmonoxydstrom 1 Vol.-% O₂ zugemischt war, unter den gleichen Umständen immerhin noch 75% des im Maximum möglichen Umsatzes festgestellt wurden. Unzweifelhaft deutet aber der Versuch d auf eine — wenn auch geringfügige — Rückdiffusion; wird jedoch der Katalysator bei dem Versuch d so weit von der Spitze gegen das Innere des Rohres verlegt, daß keine CO₂-Bildung mehr be-

obachtet wird, so bleibt bei der gleichen Anordnung bei dem Versuch g gleichfalls die CO_2 -Bildung aus.

Eine rechnerische Behandlung auf der Grundlage des Ansatzes von G. Hertz⁸ ergab eine Rückdiffusion, welche um eine Zehnerpotenz geringer ist, als die von uns beobachteten Effekte.

Aus der Gesamtheit der Beobachtungen glauben wir, daß der Effekt einer Aktivierung des Sauerstoffes im desorbierten Zustande sichergestellt ist. Die Frage, ob ein ähnlicher Effekt in bezug auf das Kohlenmonoxyd vorliegt, lassen die vorangehenden Versuche unbeantwortet.

2. Verwendung verschiedener Platinpräparate als Katalysatoren.

Bei 280° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,10 ccm/sec. wurden die folgenden Katalysatoren in das Rohr a in einem Abstände von 2,5 cm von der Mündung eingeführt: Platinasbest (0,93), Platinnetz (0,83), Platinbimsstein (0,87) und Glaswolle (0,00). Die in Klammern angeführten Zahlen geben in der gleichen Weise, wie dies in Tabelle 1 geschehen ist, ein Maß für die Größe der CO_2 -Bildung. Hierbei strömte der Sauerstoff durch das Rohr a, das Kohlenmonoxyd durch das katalysatorfreie Rohr b. Diese Versuche zeigen, daß eine Erklärung des beobachteten Effektes durch eine Überführung von Platinteilchen aus dem Katalysator in den Gasmischungsraum gegenstandslos ist.

3. Einfluß der Versuchsbedingungen.

A. Die in bestimmter Zeit gebildete CO_2 -Menge hängt von der Temp. ab. Obwohl der Katalysator eine *Mischung* der beiden Gaskomponenten schon bei Zimmertemp. nachweisbar zur Reaktion bringt, ist bei den vorangehend verwendeten Anordnungen (z. B. bei der Anordnung f) erst ab 150° eine Reaktion feststellbar. Dies würde auf eine verhältnismäßig hohe Aktivierungswärme für den Vorgang der Desorption von aktiviertem Sauerstoff hinweisen. Von 150° ab steigt in unseren Versuchsarrangements der Umsatz so, daß er in dem linearen Teil des Anstieges etwa 8% pro 10° beträgt. Er scheint einem etwa bei 350° liegenden Maximum zuzustreben.

B. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes (und in gleichem Ausmaß ansteigender Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxyds) nimmt die pro Zeiteinheit gebildete CO_2 -Menge nach einer exponentiellen Funktion ab, so wie es in der Abb. 2 gezeichnet ist. Dasselbst ist auf der Abszisse die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes (ccm/sec.), auf der Ordinate der Wert c/c_0 , wobei c die Anzahl Mole zu CO_2 umgewandelten Sauerstoffes und c_0 die gesamte Anzahl

⁸ Z. Physik 19, 35 (1923).

Mole zugeführten Sauerstoffes bedeutet, aufgetragen. Daß die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit auch den Vorgang der Adsorption und Desorption beeinflusst, hat bereits *E. Wicke*⁹ gezeigt. Man könnte sich auch vorstellen, daß sich an der Auströmungsstelle des Sauerstoffes eine Art Flamme ausbildet, die sich um so mehr von einer kugelförmigen Gestalt entfernt, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist, wodurch der Zutritt der CO-Moleküle zu den O₂-Molekülen erschwert wird.

C. Auch mit wachsendem Abstand des Katalysators von der Rohr-

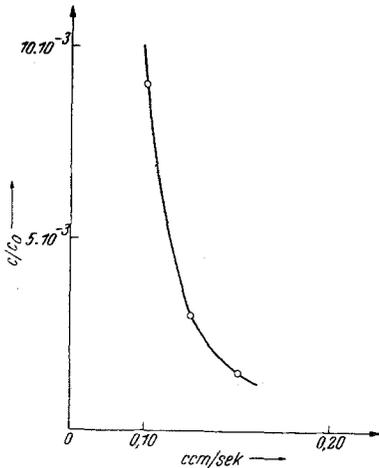


Abb. 2.

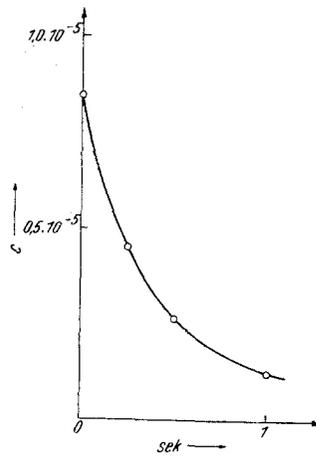


Abb. 3.

mündung ist eine Abnahme der Reaktionsbereitschaft des Sauerstoffes verbunden. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit der „konzentrischen“ Apparatur¹ ausgeführt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit beider Gase konstant gehalten wurde und die Ofentemperatur 280° betrug. In der Abb. 3 ist auf der Abszisse die Zeit *t* (Sek.) aufgetragen, welche die O₂-Moleküle im Mittel benötigen, um den Weg von dem Katalysator bis zur Rohrmündung zurückzulegen und auf der Ordinate die Anzahl Mole in 10 Min. zu CO₂ umgewandelten Sauerstoffes. Der Verlauf der Kurve läßt sich durch die Beziehung

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot c^{1,5}$$

wiedergeben. Das rasche Abklingen der Aktivität dürfte teils durch Vorgänge an der Glaswand, teils durch Vorgänge im Gasraum verursacht sein. Daß eine Desaktivierung an der Glasoberfläche stattfindet, ist experimentell dadurch festgestellt worden, daß die Ausbeute beim Passie-

⁹ Kolloid-Z. **93**, 129 (1940).

ren des Gases durch Glaswolle starke Abnahme zeigt. Die aus dieser Beziehung berechnete Halbwertszeit des reaktiven Zustandes beträgt 0,25 Sek.

4. Ergänzungsversuche.

Die in unserem Institute von *L. Čop*¹⁰ mit Hopkalit II als Katalysator ausgeführten Versuche konnten keine Aktivierung des Sauerstoffes feststellen. In einer anderen Arbeit versuchte *E. Browar*¹¹, *Wasserstoff* mit Platin zu aktivieren und in diesem Zustande mit Schwefel zur Reaktion zu bringen. In der Tat wurde (übrigens im Einklang mit anderen Autoren) eine solche Aktivierung beobachtet. Es scheint aber, daß es nicht der feste Schwefel, sondern der Schwefeldampf ist, der auf einen so aktivierten Wasserstoff anspricht. Jedoch reicht die Annahme einer „Rückdiffusion“ des Schwefeldampfes zum Katalysator zu einer Erklärung des beobachteten Phänomens nicht aus.

¹⁰ *L. Čop*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1949.

¹¹ *E. Browar*, bisher unveröffentlicht.