

## Über die Reduktion von Silbersulfid mit atomarem Wasserstoff

Von

**E. Bechtold**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1968)

Die Kinetik der Reduktion von  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch atomaren Wasserstoff zwischen 250 und 350° C wird untersucht. In der Silbersulfidprobe, die eine Elektrode der galvanischen Festkörperkette  $\text{Pt}/\text{Ag}/\text{AgJ}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Pt}$  bildet, können während der Reduktion definierte Schwefelaktivitäten eingestellt werden. Die Reduktion verläuft nach 1. Ordnung bezüglich der Wasserstoffatomkonzentration und ist von der Schwefelaktivität im  $\text{Ag}_2\text{S}$  unabhängig. Zur Deutung des Ablaufs der Reaktion wird angenommen, daß ein adsorbiertes Wasserstoffatom und ein Wasserstoffatom aus der Gasphase mit Schwefel an der Silbersulfidoberfläche reagieren.

The rate of reaction of  $\text{Ag}_2\text{S}$  with atomic hydrogen has been measured at temperatures between 250° and 350° C. Definite sulphur activities in the  $\text{Ag}_2\text{S}$  during the reduction were obtained using the galvanic solid state cell  $\text{Pt}/\text{Ag}/\text{AgJ}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Pt}$ . It was found that the reduction is of first order with respect to the atomic hydrogen concentration and does not depend on the activity of the sulphur in the silver sulphide. A mechanism for the reaction is proposed in such a way that the hydrogen atom from the gaseous phase interacts with an adsorbed hydrogen atom and sulphur on the silver sulphide surface.

### Einleitung

*Kobayashi* und *Wagner*<sup>1</sup> zeigten, daß Silbersulfid für Untersuchungen von Oberflächenreaktionen besonders geeignet ist, da seine Festkörpereigenschaften<sup>1, 2</sup> die Interpretation der gemessenen Kinetik erleichtern.

<sup>1</sup> *H. Kobayashi* und *C. Wagner*, *J. chem. Physics* **26**, 1609 (1957).

<sup>2</sup> *C. Wagner*, *J. chem. Physics* **21**, 1819 (1953).

Insbesondere werden die Oberflächenladungen wegen der hohen Fehlordnung auf so kurze Distanz kompensiert, daß auch die Aktivitäten der geladenen Komponenten an der Oberfläche und im Phaseninneren gleich sind. Die große Beweglichkeit der  $\text{Ag}^+$ -Ionen und Elektronen verhindert bis zu hohen Reduktionsgeschwindigkeiten die Ausbildung von Aktivitätsdifferenzen innerhalb der Silbersulfidprobe.

Die Reduktion von Silbersulfid mit molekularem Wasserstoff wurde eingehend untersucht<sup>1, 3, 4</sup>, wobei sich ergab, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Wasserstoffdruck und unabhängig von der Schwefelaktivität im Silbersulfid ist<sup>3, 4</sup>. Dies wurde durch die direkte Reaktion von molekularem Wasserstoff — ohne Zwischenreaktionen unter Bildung von adsorbierten H-Atomen<sup>1</sup> — mit  $\text{S}^{--}$ -Ionen an der Silbersulfidoberfläche gedeutet.

Im folgenden soll durch Verwendung von gasförmigem atomarem Wasserstoff als reduzierendem Agens der Reaktion ein anderer Weg aufgezwungen werden, um bessere Kenntnis über die verschiedenen Möglichkeiten des Ablaufs von derartigen Reaktionen zu gewinnen.

### Überlegungen zur Reduktion

Die Kinetik der Reduktion wird durch Strom—Spannungsmessungen an der elektrochemischen Festkörperkette Pt/Ag/AgJ/Ag<sub>2</sub>S/Pt ermittelt<sup>1</sup>. Diese Anordnung ermöglicht es, die Reaktion unter kontrollierten Bedingungen bei bekannter und einstellbarer Elektronenaktivität im Silbersulfid ablaufen zu lassen.

Die Elektronenaktivität ergibt sich aus der EMK der Festkörperkette gemäß<sup>1</sup> ( $E \dots$  EMK,  $F \dots$  Faradaykonstante):

$$a_e = K_e \exp(-EF/RT). \quad (1)$$

Da die Aktivität der  $\text{S}^{--}$ -Ionen konstant ist, erhält man die Aktivitäten der einzelnen möglichen Schwefelkomponenten auf Grund von Gleichgewichten der folgenden Art:

$$\overline{\text{S}_{\text{ad}}} = \overline{\text{S}_{\text{ad}}} + e^-, \overline{\text{S}_{\text{ad}}} = \overline{\text{S}_{\text{ad}}} + 2e^-, 2\overline{\text{S}_{\text{ad}}} = \overline{\text{S}_{2\text{ad}}} \text{ usw.} \quad (2)$$

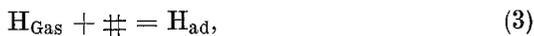
Bei kleinen Bedeckungsgraden ist die Oberflächenkonzentration jeder Schwefelspecies proportional ihrer Aktivität im Silbersulfid. Da die Adsorptionsgleichgewichte zwischen der Oberfläche und dem Phaseninneren auch bei ablaufender Reaktion weitgehend eingestellt bleiben, wird ein Teilschritt der eigentlichen chemischen Umsetzung geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion sein. Wenn dieser Reaktions-

<sup>3</sup> E. Bechtold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 328 (1965).

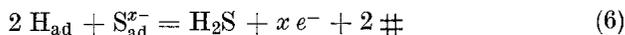
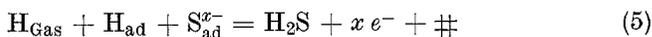
<sup>4</sup> P. Roy und H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 200 (1967).

schritt als Elementarreaktion proportional den Konzentrationen der beteiligten Partner gesetzt wird, können aus der Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der EMK der Kette mit den Gl. (1) und (2) Aussagen über die Art und den Ladungszustand der beteiligten Schwefel-species gemacht werden<sup>1</sup>.

Über das Verhalten von Metallen und Oxiden gegenüber atomarem Wasserstoff liegen zahlreiche Untersuchungen vor (vgl.<sup>5</sup>). An nahezu allen untersuchten Stoffen adsorbieren Wasserstoffatome mit hoher Stoßausbeute. Eine direkte Desorption von Wasserstoffatomen erfolgt wegen der starken Bindung erst bei hohen Temperaturen, während bei tieferen Temperaturen der Wasserstoff durch Rekombination zu H<sub>2</sub> desorbieren kann. Bei mittleren Temperaturen verläuft die Rekombination an fast allen untersuchten Stoffen nach erster Ordnung bezüglich der H-Atomkonzentration, was durch die Reaktion eines adsorbierten H-Atoms mit einem Wasserstoffatom aus der Gasphase zu H<sub>2</sub> gedeutet wird<sup>5</sup>. Es ergibt sich also die Reaktionsfolge (≡ = freier Adsorptionsplatz für H-Atome):



Bei der Reduktion von Silbersulfid mit atomarem Wasserstoff sind demnach als Reaktionspartner adsorbierte H-Atome in Betracht zu ziehen. Für den Reaktionsverlauf kommen vor allem zwei Möglichkeiten in Frage:



mit  $x = 0, 1, 2$  entsprechend S, S<sup>-</sup> und S<sup>2-</sup>, wenn einheitliche Bindungstypen angenommen werden. Daneben ist auch die Beteiligung von adsorbierten Schwefelmolekülen möglich, die wiederum in verschiedenen Ladungszuständen vorliegen können. Da die Reduktion nur bei kleinen Schwefelaktivitäten im Silbersulfid untersucht wird, können außer S<sub>2</sub> alle Schwefelmolekeln außer Betracht bleiben<sup>6, 7</sup>.

Bei höheren Schwefelaktivitäten im Silbersulfid wird neben der Reduktion auch die Schwefelverdampfung meßbar werden. Die Verdampfungsgeschwindigkeit von einer Silbersulfidoberfläche ins Vakuum, die von *Rickert*<sup>7</sup> eingehend untersucht wurde, nimmt mit dem Quadrat der

<sup>5</sup> *H. Wise* und *B. J. Wood*, in: *Adv. in Atomic and Molecular Physics*, Academic Press, New York 1966.

<sup>6</sup> *D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, H. Keller* und *H. Rickert*, *Z. physik. Chem. [N. F.]* **55**, 314 (1967).

<sup>7</sup> *H. Rickert*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 463 (1961).

Schwefelaktivität zu. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt konnte die Bildung von adsorbierten  $S_2$ -Molekülen aus adsorbierten Schwefelatomen identifiziert werden<sup>7</sup>. An einer Silbersulfidoberfläche, die sich im Vakuum oder in einem schnellen Gasstrom befindet, sind daher die neutralen und geladenen Schwefelatome, nicht aber die  $S_2$ -Molekeln, in der durch die Elektronenaktivität im Silbersulfid bestimmten Gleichgewichtskonzentration vorhanden.

Die Reduktion von Silbersulfid durch molekularen Wasserstoff<sup>1, 3, 4</sup>, der bei den Versuchen mit atomarem Wasserstoff immer vorhanden ist, kann bei den im folgenden benutzten geringen Partialdrucken gegenüber der Reduktionsgeschwindigkeit mit atomarem Wasserstoff vernachlässigt werden.

## Experimentelles

### 1. Apparatur

Der Aufbau und die Funktionsweise der elektrochemischen Meßanordnung sind bereits an anderer Stelle beschrieben worden<sup>1, 3, 8</sup>. Die Geschwindigkeit der Schwefelabgabe des Silbersulfids  $\dot{n}_s$  errechnet sich aus dem durch die Festkörperkette fließenden Strom  $I$  nach:  $\dot{n}_s = I/2 F$  ( $F$  = Faradaykonstante).

Die Silbersulfidelektrode wurde durch Eintauchen eines Silberblechs (99,999%, Dicke 0,1 mm) in flüssigen Schwefel, Abdampfen des überschüssigen Schwefels und Spalten des entstandenen Blättchens oder durch Schmelzen von Silbersulfid in einem Quarzröhrchen hergestellt.

Die Messungen erfolgten zum größten Teil in einer Strömungsapparatur bei Temp. zwischen 250° C und 350° C, meistens jedoch bei 300° C. Durch den Kapillarensatz 1 (Abb. 1) und den variablen Strömungswiderstand 2 konnte der Wasserstoffdurchsatz und der Druck in der Apparatur geregelt werden ( $v_{H_2} = 0,22 - 0,9$  ml/sec NTP, Druck:  $p_{H_2} = 0,3 - 1,2$  Torr). Der Wasserstoff wurde zur Reinigung über Cu-BTS-Katalysator (BASF) und durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geleitet. Da atomarer Wasserstoff durch Schwefel und  $H_2S$  rasch zerstört wird<sup>9</sup>, mußte der Durchmesser des Rohres zwischen der Entladungsstrecke und der Festkörperkette klein gehalten werden (4 mm), um die Diffusion gegen den Gasstrom möglichst gering zu halten. Erst 2 mm vor der Kette wurde das Rohr auf den zur Aufnahme der Kette nötigen Durchmesser von 10 mm erweitert.

Zur Erzeugung des atomaren Wasserstoffs diente eine Gleichstromglimmentladung zwischen Al-Elektroden in einem mit Wasser gekühlten Glasrohr (Länge: 50 cm, Durchmesser: 1,2 [cm], Betriebsdaten: 1000—2000 [V], 6—100 [mA]).

### 2. Messung der Wasserstoffatomkonzentration

Die Wasserstoffatomkonzentration in molekularem Wasserstoff kann durch Messung der Wärme bestimmt werden, die bei der nach 1. Ordnung erfolgenden Rekombination an eine katalytisch wirksame Oberfläche abge-

<sup>8</sup> E. Bechtold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70**, 713 (1966).

<sup>9</sup> E. Boehm und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. **119**, 385 (1925).

geben wird (vgl.<sup>5</sup>), wenn die Rekombinations- und thermischen Akkomodationskoeffizienten bekannt sind. Da Wasserstoffatome sowohl durch homogene Gasreaktion als auch durch heterogene Rekombination an nahezu allen Oberflächen rekombinieren, ist die Wasserstoffatomkonzentration in einer Strömungsapparatur ortsabhängig. Bei definierten Transportbedingungen und bekannter katalytischer Aktivität aller in der Apparatur vorhandenen Oberflächen kann die Wasserstoffatomkonzentration an jeder Stelle aus der bei der Meßstelle vorhandenen berechnet werden. Schwierigkeiten ergeben sich,

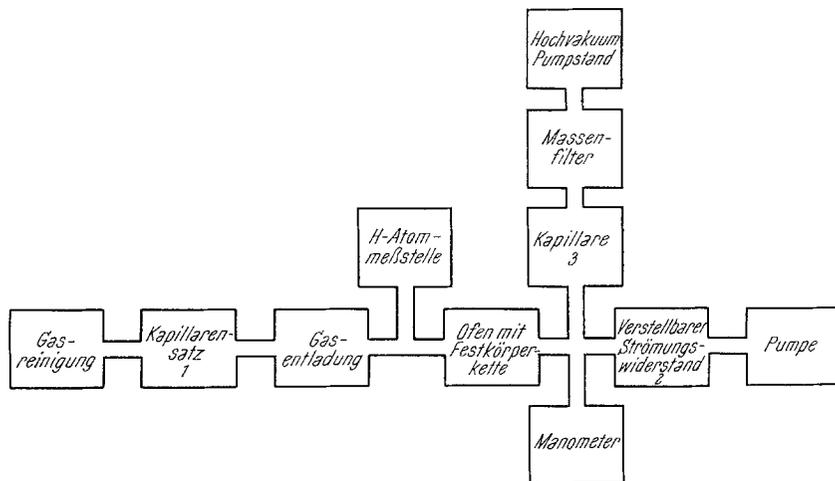


Abb. 1. Blockschema der Strömungsapparatur

wenn, wie im vorliegenden Falle, bei der Reduktion flüchtige Produkte entstehen, welche die Bedingungen für die Rekombination verändern können, und außerdem Oberflächen unbekannter katalytischer Aktivität in der Apparatur vorhanden sind. Daher wurde zunächst nur die relative Konzentration der Wasserstoffatome über der Silbersulfidprobe bestimmt.

Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurde die relative Wasserstoffatomkonzentration durch die Energie bestimmt, die bei der Rekombination von Wasserstoffatomen an eine elektrisch geheizte Platinwendel abgegeben wird<sup>10</sup>. Die Platinwendel war in einem Seitenarm der Apparatur eingebaut, so daß die H-Atome nur durch Diffusion zur Meßstelle gelangen können. Die Temperatur, bzw. der Widerstand des Platindrahts konnte mit einer Brücke gemessen und durch Variierung der Heizleistung jeweils konstant gehalten werden. Als Maß für die Wasserstoffatomkonzentration über der Pt-Wendel diente die Differenz der elektrischen Leistungsaufnahmen des Platindrahts bei eingeschalteter und abgeschalteter Gasentladung<sup>10</sup>.

Bei der Ermittlung der Wasserstoffatomkonzentration über der Silbersulfidprobe aus der Konzentration bei der Meßsonde kann die homogene Rekombination, die über Dreierstöße verläuft<sup>11</sup>, unter den experimentellen

<sup>10</sup> J. B. Wood und H. Wise, J. physic. Chem. **65**, 1975 (1961).

<sup>11</sup> W. Steiner und F. W. Wicke, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband 817 (1931).

Bedingungen vernachlässigt werden. Die heterogene Rekombination an der Glaswand erfolgt nach 1. Ordnung<sup>12, 13</sup>. Dies hat zur Folge, daß bei konstanten Druck- und Strömungsbedingungen die H-Atomkonzentration an jeder Stelle im Gasstrom der Konzentration bei der Meßsonde proportional ist. Auch an der Silbersulfidoberfläche können Wasserstoffatome rekombinieren. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist unbekannt. Wenn jedoch in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei nahezu allen untersuchten Substanzen<sup>5</sup> angenommen wird, daß die Rekombination nach 1. Ordnung erfolgt, dann bleibt die Konzentration über der Silbersulfidoberfläche der gemessenen proportional.

Die absolute Wasserstoffatomkonzentration am Reduktionsort konnte nur größenordnungsmäßig bestimmt werden. Die Konzentration im Gasstrom auf der Höhe der Abzweigung des Seitenarmes mit der Platinwendel wurde unter der Annahme berechnet, daß alle in den Seitenarm eindiffundierenden Wasserstoffatome am Platin und nicht an der Glaswand rekombinieren<sup>10</sup>. Die Berechnung erfolgte unter Benützung der bekannten Diffusionskoeffizienten von H in H<sub>2</sub><sup>14</sup> und der Rekombinations- und thermischen Akkomodationskoeffizienten an Platin<sup>5</sup>, wobei der Rekombinationskoeffizient nur sehr unempfindlich in die Rechnung eingeht. Der Konzentrationsabfall zwischen der Abzweigung der Meßstelle für die Wasserstoffatome und der Festkörperkette wurde durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit oder durch Einbau einer weiteren Platinwendel an Stelle der Festkörperkette ermittelt.

### 3. Analyse der Reaktionsprodukte

Zur Analyse der Reaktionsprodukte strömte ein Teil des Gasstroms hinter der Festkörperkette über eine Drosselkapillare zur Ionenquelle eines Atlas Massenfilters AMP 3.

Um auch jene Molekeln zu identifizieren, welche primär von der Silbersulfidoberfläche desorbieren, wurde eine Apparatur aufgebaut, bei der nur jene H<sub>2</sub>S- und Schwefelmoleküle die Ionenquelle des Massenfilters erreichen können, die nach der Desorption von der Silbersulfidoberfläche keine Wandstöße erlitten haben. Dazu wurde die Festkörperkette ins Hochvak. gebracht und die Ionenquelle des Massenfilters durch mit flüss. N<sub>2</sub> gekühlte Blenden bis auf eine Öffnung für die Silbersulfidoberfläche optisch dicht abgeschirmt. Die Wasserstoffatome gelangen durch eine in der Mitte des Entladungsrohres, das in den Hochvakuumrezipienten hineinragt, angebrachte Effusionsöffnung zur Silbersulfidoberfläche.

## Meßergebnisse

### 1. Schwefelverdampfung in den H<sub>2</sub>-Strom

Die experimentell gefundene Schwefelverdampfungsgeschwindigkeit von der Silbersulfidoberfläche kann durch den eigentlichen Verdampfungsprozeß und seine Umkehrung, die Diffusion von der Oberfläche in den Gasstrom, und durch den Abtransport durch den Gasstrom beeinflußt werden. Bei den Reduktionsversuchen mit atomarem Wasserstoff mußte

<sup>12</sup> K. E. Schuler und K. J. Laidler, *J. chem. Physics* **17**, 1212 (1949).

<sup>13</sup> B. J. Wood und H. Wise, *J. physic. Chem.* **66**, 1049 (1962).

<sup>14</sup> S. Weissman und E. A. Mason, *J. chem. Physics* **36**, 794 (1962).

bei niedrigen Drucken und hohen Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet werden. Die Diffusion in den Gasstrom erfolgt im Variationsbereich der experimentellen Bedingungen so rasch, daß praktisch im gesamten Rohrquerschnitt über der Silbersulfidprobe ein konstanter Schwefelpartialdruck herrscht. Die Schwefelverdampfungsgeschwindigkeit ist daher von der Schwefelaktivität im Silbersulfid und der Volumengeschwindigkeit des Wasserstoffstroms abhängig, nicht aber vom Gasdruck (Abb. 2). Bei

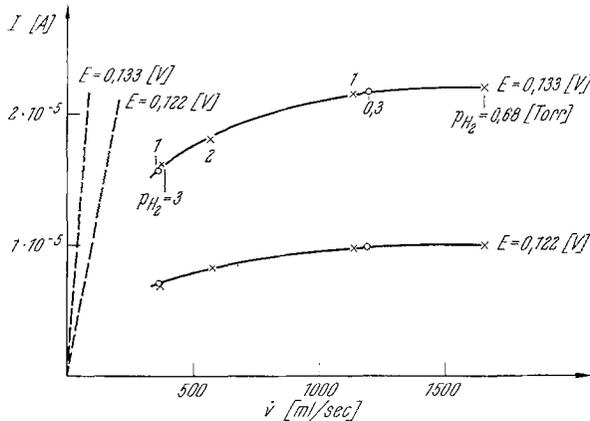


Abb. 2. Geschwindigkeit der Schwefelverdampfung aus dem Silbersulfid. Temperatur:  $300^{\circ}\text{C}$ , Geometrische Silbersulfidoberfläche:  $0,5\text{ [cm}^2\text{]}$ ;  $I \dots$  Strom durch die Festkörperkette,  $\dot{v} \dots$  Volumengeschwindigkeit über der Kette  $\times \dots \dot{v}_{\text{H}_2}^0 = 0,71\text{ [ml/sec] NTP}$ ;  $\circ \dots \dot{v}_{\text{H}_2}^0 = 0,22\text{ [ml/sec] NTP}$ ; — — — größtmögliche Verdampfung bei Einstellen des Gleichgewichtsdampfdrucks im Gasstrom

kleinen Strömungsgeschwindigkeiten kann sich im Gasstrom der der Schwefelaktivität im Silbersulfid entsprechende Sättigungsdruck einstellen. Die Schwefelverdampfung wird daher bei festgehaltener Schwefelaktivität im Silbersulfid der Strömungsgeschwindigkeit proportional. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten dagegen wird bei konstanter Schwefelaktivität die Verdampfung von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig. Der Abtransport erfolgt so rasch, daß die eigentliche Verdampfungsreaktion die Geschwindigkeit begrenzt. Die Reduktionsversuche wurden im allgemeinen in diesem Geschwindigkeitsbereich ausgeführt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit stimmt dort im wesentlichen mit der von Rickert<sup>7</sup> gemessenen Verdampfungsgeschwindigkeit ins Vakuum überein.

## 2. Reduktion bei EMK-Werten $< 0,05\text{ [V]}$

Bei kleinen Schwefelaktivitäten im Silbersulfid entsprechend einer EMK der Kette unter etwa  $0,05\text{ [V]}$  ist die Schwefelverdampfung ver-

nachlässigbar klein. Bei abgeschalteter Gasentladung liegt der Strom durch die Kette unter  $5 \cdot 10^{-8}$  [A]. Die Schwefelabgabe wird hier fast ausschließlich durch die Reduktionsreaktion verursacht. Sie verläuft proportional der H-Atomkonzentration und ist im untersuchten Bereich von 0,3 bis 1,2 Torr vom  $H_2$ -Partialdruck und der S-Aktivität unabhängig.

$$\dot{n}_S = k \cdot c_H \quad (7)$$

Zwischen 250 und 350° C ist die Reaktion von der Temperatur nur wenig abhängig. Die Stoßausbeute dieser Reaktion wurde zu etwa  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  abgeschätzt. In die Berechnung gehen neben der Unsicherheit bei der Bestimmung der H-Atomkonzentration auch Annahmen über die Oberflächenrauigkeit des Silbersulfids ein.

### 3. Reduktion und Schwefelabgabe bei EMK-Werten $> 0,05$ V

In Abb. 3 ist die Geschwindigkeit der Schwefelabgabe als Funktion der Schwefelaktivität und der H-Atomkonzentration dargestellt. Die Meßwerte lassen sich bei größeren H-Atomkonzentrationen durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\dot{n}_S = k c_H + f_{(a_S)} \quad (8)$$

Das erste Glied  $k c_H$  ist mit der bei kleinen S-Aktivitäten gemessenen Reduktionsgeschwindigkeit identisch. Der Term  $f_{(a_S)}$  ist annähernd proportional dem Quadrat der Schwefelaktivität. Er zeigt also die gleiche Abhängigkeit wie die Schwefelverdampfung bei Abwesenheit von Wasserstoffatomen, ist jedoch wesentlich größer. Mit den stationären elektrochemischen Messungen kann nicht entschieden werden, ob dies auf eine erhöhte Schwefelverdampfung oder auf eine weitere nullter Ordnung bezüglich der H-Atomkonzentration verlaufende Reduktionsreaktion zurückzuführen ist.

Bei der Analyse des Gasstroms hinter der Silbersulfidprobe wurde stets die Schwefelwasserstoffmenge gefunden, die dem gesamten durch die Kette fließenden Strom entspricht. Es lag allerdings die Vermutung nahe, daß der Schwefel, der aus dem Silbersulfid verdampft, mit Wasserstoffatomen, die an Apparaturteilen adsorbiert sind, zu Schwefelwasserstoff reagiert. Um diese Sekundärreaktion auszuschließen, wurden die Reaktionsprodukte in der unter Experimentelles, Abschn. 3, beschriebenen Apparatur analysiert, bei der Wandstöße zwischen dem Verdampfungsakt und der Anzeige im Massenfilter weitgehend ausgeschlossen sind. Dabei ergab sich, daß innerhalb der bei dieser Anordnung im Vergleich zu den elektrochemischen Messungen geringeren Empfindlichkeit der Term  $f_{(a_S)}$  der Schwefelverdampfung zuzuschreiben ist.

## 4. Abklingen des Kettenstroms nach der Reduktion

Bei kleinen Schwefelaktivitäten im Silbersulfid erfolgt das Einsetzen und Abklingen des Stroms durch die Festkörperkette beim Ein- und Ausschalten der Gasentladung mit der Ansprechzeit des elektrischen Systems. Bei größeren Schwefelaktivitäten (entsprechend EMK-Werten über etwa 0,08 V), bei denen auch die Schwefelverdampfung ins Gewicht fällt, sinkt der Strom durch die Kette beim Abschalten der Gasentladung nach einem

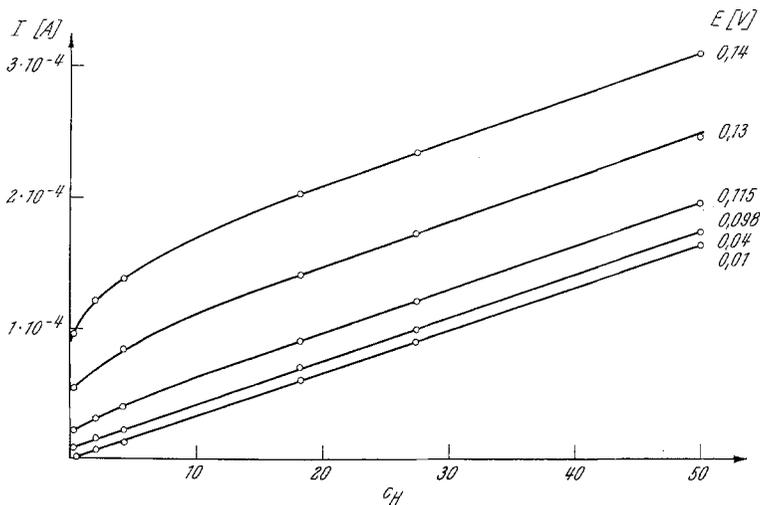


Abb. 3. Geschwindigkeit der Schwefelabgabe aus dem Silbersulfid in Abhängigkeit von der relativen H-Atomkonzentration und der Schwefelaktivität. Temperatur: 300° C, Geometrische Silbersulfidoberfläche: 0,8 [cm<sup>2</sup>];  $I$  ... Strom durch die Festkörperkette;  $c_H$  ... relative H-Atomkonzentration;  $p_{H_2} = 0,55$  [Torr];  $\dot{v}_{H_2}^0 = 0,315$  [ml/sec] NTP;  $E$  ... EMK der Festkörperkette

raschen Abfall von der Größe des Terms  $k c_H$  in Gl. 8 langsam auf den Wert der stationären Schwefelverdampfung. Wenn nach dem Ausschalten der Gasentladung die H<sub>2</sub>-Volumengeschwindigkeit so weit erniedrigt wird, daß der Abtransport des Schwefels durch den Gasstrom die Verdampfungsgeschwindigkeit begrenzt (vgl. Abb. 1), wird der Strom sofort stationär. Die Drift erklärt sich daher durch das langsame Abklingen der Schwefelverdampfungsgeschwindigkeit von dem durch die Reduktion erhöhten Wert (vgl. 3.) auf den bei Abwesenheit von H-Atomen stationären Wert. Das allmähliche Einstellen der stationären Schwefelverdampfung tritt auch auf, wenn die Reduktion bei kleinen Schwefelaktivitäten erfolgt und erst einige Zeit nach Abschalten der Gasentladung die EMK der Kette erhöht wird. Um die Bedingungen für die erhöhte Schwefelverdampfung

einzustellen, genügt eine kurze Reduktionszeit während der nur wenige Atomlagen der Silbersulfidoberfläche abgetragen werden.

Nach dem Abschalten der Gasentladung können im Gasstrom hinter der Silbersulfidprobe (geometr. Oberfläche  $1 \text{ cm}^2$ ) einige  $10^{-10}$  Mol Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Bei empfindlicherer Messung läßt sich auch bei kleinen EMK-Werten unter etwa  $10^{-7}$  [A] ein allmähliches Abklingen des Kettenstroms beobachten. Das Integral unter der Strom-Zeitkurve entspricht etwa  $5 \cdot 10^{-10}$  [Mol] Schwefel. Beide Befunde könnten auf eine Schwefelwasserstoffbildung aus den am Silbersulfid adsorbierten H-Atomen deuten. Da jedoch apparative Ursachen nicht auszuschließen sind, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich.

### Diskussion der Meßergebnisse

Die Messungen zeigen, daß die Reduktion hauptsächlich über eine der H-Atomkonzentration im Gas proportionale und von der Schwefelaktivität im Silbersulfid unabhängige Reaktion erfolgt. Die Proportionalität mit der H-Konzentration kann formal durch die Kombination der Reaktionen (3) bis (6) auf verschiedene Arten erhalten werden:

1. Vorliegen der Reaktionen (3), (4), (5) mit zwei Unterteilungen:

a) die Reaktion (3) verläuft wesentlich rascher als die Reaktionen (4) und (5). Daraus resultiert eine mit adsorbierten Wasserstoffatomen voll belegte Oberfläche.

b) Die Reaktion (3) und die Summe der Reaktionen (4) und (5) verlaufen mit ähnlichen Geschwindigkeiten. Dies ergibt eine konstante, von der H-Atomkonzentration unabhängige, jedoch nicht vollständige Bedeckung der Oberfläche mit adsorbierten Wasserstoffatomen.

2. Die Reaktionen (3) und (6) treten bevorzugt in Erscheinung, wobei die Stoßausbeute von (3) klein ist. Der stationäre Bedeckungsgrad der Oberfläche ist gering. Alle adsorbierten H-Atome reagieren rasch zu Schwefelwasserstoff. Die Geschwindigkeit wird somit durch die nach 1. Ordnung erfolgende Adsorption bestimmt.

Die Meßergebnisse für die Reduktion erlauben keine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten. Dazu müßten die Stoßausbeuten für die Adsorption und die Rekombination von H-Atomen an Silbersulfid bekannt sein. Der Vergleich mit den entsprechenden Werten für andere Substanzen<sup>5</sup> ergibt jedoch Hinweise über die vermutlichen Verhältnisse an Silbersulfid. Die Stoßausbeute für die Adsorption ist bei den meisten Substanzen groß im Vergleich zu der für die Rekombination, so daß eine mit Wasserstoffatomen voll belegte Oberfläche vorliegt. Beim größten Teil der untersuchten Substanzen<sup>5</sup> ist der Rekombinationskoeffizient der H-Atome größer als der für die Stoßausbeute der Schwefelwasserstoff-

bildung an Silbersulfid abgeschätzte Wert von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ . Wenn daher die Adsorptions- und Rekombinationsgeschwindigkeit von H-Atomen an Silbersulfid im Rahmen der bei anderen Substanzen gefundenen Werte bleiben, wird durch die Reduktion keine wesentliche Änderung des Bedeckungsgrades der Oberfläche mit adsorbierten Wasserstoffatomen eintreten. In Analogie zu den Verhältnissen bei anderen Stoffen ist also auch beim Silbersulfid eine mit H-Atomen voll belegte Oberfläche zu erwarten. Als wahrscheinlichste Möglichkeit für den Ablauf der Reduktion ergibt sich dann die unter 1. a) vorgeschlagene Deutung.

Die Unabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der EMK der Festkörperkette zeigt, daß die Oberflächenkonzentrationen der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Partner von der Elektronenaktivität im Silbersulfid nicht beeinflußt werden. Da keine Informationen über die Bindungsart der am Silbersulfid adsorbierten Wasserstoffatome vorliegen, ergeben sich verschiedene Deutungsmöglichkeiten:

Wenn die adsorbierten H-Atome nicht an Schwefel gebunden sind, kommen  $S^{--}$ -Ionen als Reaktionspartner in Frage, die mit einem adsorbierten und einem H-Atom aus der Gasphase zu Schwefelwasserstoff reagieren.

Wenn die H-Atome bereits bei der Adsorption an Schwefel gebunden werden, liegt eine mit SH-Gruppen völlig bedeckte Oberfläche vor. Die SH-Gruppen, deren Bindungs- und Ladungszustand dann von der Elektronenaktivität im Silbersulfid unabhängig sein müßte, reagieren mit H-Atomen aus der Gasphase zu  $H_2S$ .

Frau Prof. *E. Cremer* und Herrn Prof. *C. Wagner* danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen.