

# Die ZnO-photosensibilisierte CO-Oxydation

Von G.-M. SCHWAB, F. STEINBACH, H. NOLLER und M. VENUGOPALAN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 19 a, 45—54 [1964]; eingegangen am 1. August 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Kinetik und Aktivierungsenergie der CO-Oxydation an UV-bestrahltem ZnO werden in einer Strömungsapparatur untersucht und mit der Dunkelreaktion verglichen. Im Dunkeln beginnt die Reaktion wenig unter 300 °C. Nach O<sub>2</sub> wird die nullte, nach CO die erste Ordnung gefunden, dazu tritt eine starke Hemmung durch CO<sub>2</sub> auf. Die Aktivierungsenergie beträgt im Bereich von 300 bis 450 °C 24 kcal/mol. Im Licht beginnt die Reaktion bereits bei 50 °C. Die Ordnung nach O<sub>2</sub> und CO ändert sich nicht, die CO<sub>2</sub>-Hemmung verschwindet. Die Aktivierungsenergie beträgt von 50 bis 200 °C 5 kcal/mol, von 200 bis 300 °C 0 kcal/mol und von 300 bis 400 °C 17 kcal/mol. Die starke Reaktionsbeschleunigung der UV-Einstrahlung wird auf die Verschiebung der Bindungselektronen im ZnO zurückgeführt in der Art, daß diese sich im Licht mehr am Zn aufhalten, der elektronenverarmte Sauerstoff also weniger anionoid, mithin der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion mit dem Donor CO leichter zugänglich ist. Aus dem gleichen Grunde verschwindet im Licht die Hemmung durch CO<sub>2</sub>-Adsorption.

Bei der Untersuchung einer katalytischen Reaktion und dem Bestreben, einen Zusammenhang zwischen Mechanismus, katalytischer Wirksamkeit und elektronischer Beschaffenheit des Katalysators zu formulieren, ist man im allgemeinen auf Dotierungsversuche angewiesen. Bei der Dotierung wird leider neben der elektronischen Beschaffenheit des Katalysators in der Regel auch seine Oberfläche, Kornstruktur, Porosität und anderes verändert. Selbst wenn diese Veränderungen gering und außerdem durch zusätzliche Messungen bekannt sind, bereitet die Zuordnung der geänderten Aktivität zur geänderten elektronischen Beschaffenheit und den unerwünscht mitveränderten anderen Eigenschaften gewisse Schwierigkeiten. Es scheint daher zweckmäßig, die Lichtabsorption eines Katalysators zur definierten und reversiblen Änderung seiner elektronischen Beschaffenheit zu benutzen. Dabei bleiben alle übrigen Parameter unverändert, so daß eine eindeutige Zuordnung von Mechanismus, katalytischer Aktivität und elektronischer Beschaffenheit möglich ist.

In der vorliegenden und einer folgenden<sup>1</sup> Arbeit wird diese Zuordnung am Beispiel zweier Photooxydationen an ZnO<sup>2</sup> versucht. Die Zusammenhänge zwischen Mechanismus, katalytischer Aktivität und elektronischer Beschaffenheit werden zunächst qualitativ aufgezeigt. Eine quantitative Verfolgung des entwickelten Gedankenganges wird in anschließenden späteren Experimenten versucht werden.

## Experimentelles

Eine offene Strömungsapparatur erlaubt die Anwendung der Gaschromatographie zur Messung der Partialdrucke aller im Reaktionsgemisch auftretenden Komponenten (Abb. 1).

**Reaktionsgefäß G (Abb. 2):** Der Katalysator liegt in etwa 1 mm dicker Schicht auf der Quarzfritte von 5 cm Durchmesser und wird von oben belichtet. Die Gase treten von oben nach unten hindurch. Sie werden in dem weiten Eintrittsrohr vorgewärmt, um ein Temperaturgefälle auf der Fritte von außen nach der Mitte zu vermeiden.

**Gaschromatograph:** Anfangs wurde ein Gaschromatograph GC 2 der Firma Beckman, später ein 116 E der Firma Perkin-Elmer benutzt, beide mit Hitzdrahtdetektor. Als Trägergas diente Wasserstoff, zur Prüfung auf Wasserstoff Stickstoff, später wurde nur Helium benutzt. Die Meßbedingungen am Chromatographen wurden so gewählt, daß die Retentionszeiten möglichst kurz und die Zacken so schmal waren, daß Zackenhöhe und Partialdruck linear verknüpft sind. Ein Doppelkolonnenventil erlaubt die gleichzeitige Anwendung zweier Säulen. Die verwendeten Säulen waren Molekularsieb 5 Å, Silicagel und Carbowax.

**Zinkoxyd:** Zinkweiß kolloidal extra der Hamburger Zinkweiß-Fabrik Fr. Lohss & Co. Es wurde vor Gebrauch 4 bis 5 Stunden an Luft bei 650 °C gesintert. Die BET-Oberfläche wurde zu 6 m<sup>2</sup>/g bestimmt.

Das UV-Absorptionsspektrum des gesinterten unbenutzten ZnO gibt Abb. 3.

**Gase:** Sie wurden aus Stahlbomben der Fa. Lind e entnommen und mit dem Gaschromatographen auf Verunreinigungen geprüft. Nach Reinigung (Entfernung von O<sub>2</sub> aus N<sub>2</sub> und CO mit reduziertem BTS-Katalysa-

<sup>1</sup> G.-M. SCHWAB, F. STEINBACH, H. NOLLER u. M. VENUGOPALAN, in Vorbereitung für Z. Naturforsch.

<sup>2</sup> F. ROMERO-ROSSI u. F. S. STONE, Actes II-ième Congrès International de Catalyse, Paris 1960, S. 1481.



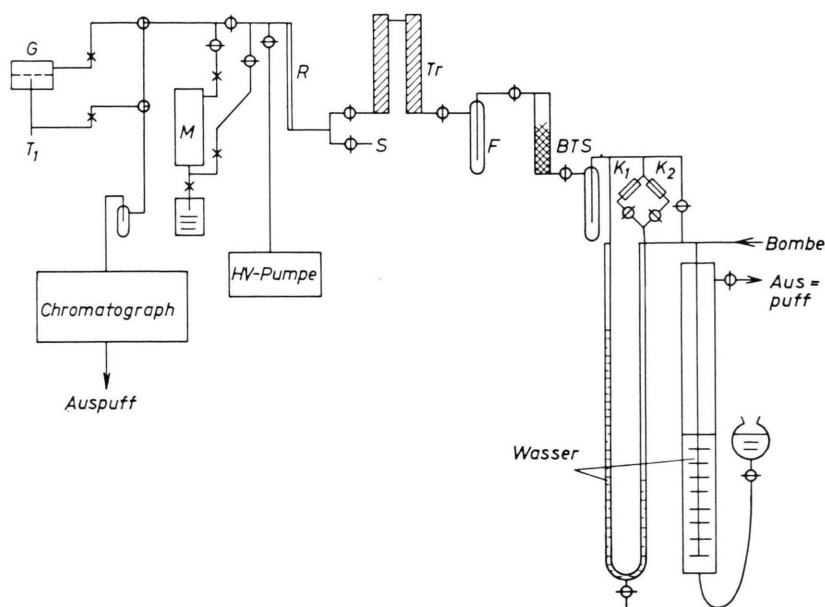


Abb. 1. Schema der Apparatur.  $K_1$ ,  $K_2$  Kapillaren,  $K_2$  erlaubt den 10-fachen Gasstrom von  $K_1$  zu messen, BTS Ofen mit BTS-Katalysator, F Falle, mit flüssiger Luft gekühlt, Tr Trockentürme mit Silicagel, R Rotameter, M Methanolbelader<sup>1</sup>, bei den Untersuchungen dieser Arbeit kurzgeschlossen, G Reaktionsgefäß mit Thermoelement  $T_1$ ; bei S schließt sich ein zweiter analog gebauter Gasregel- und Reinigungsteil an.

tor der BASF, Entfernung von  $H_2$  und CO aus  $O_2$  mit oxydiertem BTS-Katalysator, Entfernung von  $H_2$  aus CO durch Adsorption an Palladiumasbest in der Falle F [Abb. 1], Trocknung durch Kühlfallen und Blaugel) waren bei  $O_2$  und  $N_2$  keinerlei Verunreinigungen mehr festzustellen, d. h. die Verunreinigungen waren kleiner als 0,15% (Empfindlichkeitsgrenze des Gaschromatogra-

phen). CO enthielt noch 0,4%  $H_2$  und 0,2%  $CO_2$ . Die Entfernung dieser kleinen Restmengen hätte bei einem strömenden System sehr viel Aufwand erfordert und wurde daher nicht angestrebt. Helium hatte eine Reinheit von 99,9% und wurde nicht nachgereinigt. Das für die Eichung benötigte  $CO_2$  wurde durch Verdunstenlassen von Trockeneis gewonnen, Verunreinigungen kleiner als 0,15%.

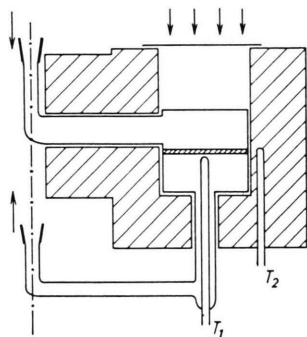


Abb. 2. Reaktionsgefäß aus Quarz mit Ofen, schematisch.  $T_1$ ,  $T_2$  Thermoelemente. Von oben beleuchtet mit Hg-Tauchlampe der Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau, 1,4 A, 220 V.

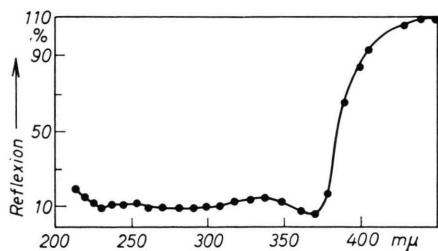


Abb. 3. UV-Spektrum des ZnO (MgO als Vergleichssubstanz).

## Meßergebnisse

### Reproduzierbarkeit

Am gesinterten ZnO wurde die Reaktion zunächst einige Zeit, meistens über Nacht, ablaufen gelassen, ehe mit den Messungen begonnen wurde. Der so vorbehandelte Katalysator änderte seine Aktivität nur wenig im Laufe mehrerer Tage. Im allgemeinen wurde nach zwei oder drei Tagen eine neue Charge benutzt, so daß die Aktivität während dieser Zeit als konstant angesehen werden kann. An verschiedenen Chargen konnten nicht gleiche Ausbeuten unter sonst gleichen Bedingungen erhalten werden. Die Druck-Zeitkurven zeigten jedoch stets die gleiche Form mit geringfügigen Verschiebungen längs der Druckachse. Aus den Messungen an verschiedenen Schüttungen berechnete Geschwindigkeitskonstanten sind also nicht zueinander in Beziehung zu setzen. Das gleiche gilt dann auch für die ARRHENIUS-Geraden, deren Neigung, also die Aktivierungsenergie zwar stets reproduziert wurde, deren Achsenabschnitte jedoch für verschiedene Schüttungen verschieden waren. Das ist

nicht weiter verwunderlich, da die Schüttungen eines Pulvers auf eine Fritte fast nie reproduzierbar ausfallen. An der gleichen Schüttung vorgenommene Reproduktionsversuche waren innerhalb des oben genannten Zeitraums erfolgreich. Die maximale Schwankung bei Reproduktionen der Aktivierungsenergie war  $\pm 1,5$  kcal/mol. Alle Messungen wurden bei Atmosphärendruck und an 2 g ZnO-Pulver ausgeführt.

### Korrektur der Partialdrucke

Die Reaktion läuft ab unter Molzahlverkleinerung, die gemessenen Drucke sind also größer als bei statischer Messung. Sind  $a$ ,  $b$  und  $c$  die gemessenen Partialdrucke von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$  und ihre Summe

$$a + b + c = \sum p_{\text{gem.}}, \quad (1)$$

so ist einzusehen, daß die Summe  $a/x + b/x + c/x$  ( $x$  ist der Korrekturfaktor) der Drucke bei Reaktion im statischen System, d. h. ohne Volumenänderung um den verbrauchten Sauerstoff oder um die Hälfte des entstandenen  $\text{CO}_2$  kleiner wäre, also

$$\frac{a}{x} + \frac{b}{x} + \frac{c}{x} + \frac{a}{2x} = \sum p_{\text{gem.}}. \quad (2)$$

Daraus folgt

$$x = 1 + a/2(a + b + c). \quad (3)$$

Die so korrigierten Werte werden anschließend noch durch Multiplikation mit  $720/\sum p_{\text{gem.}}$  korrigiert, um die 2 bis 4% Druckschwankung infolge des wechselnden Manostatendrucks sowie die maximal 2 bis 3% Luftdruckänderung von Tag zu Tag auszuschalten.

### Reaktionsbeginn und Wandreaktion

Die Wandreaktion wird im Dunkeln und im Licht bei  $420^\circ\text{C}$  bemerkbar, bei  $460^\circ\text{C}$  ist der Umsatz in beiden Fällen kleiner als 1,3%, bezogen auf  $\text{CO}$ . An  $\text{ZnO}$  beginnt die Reaktion im Dunkeln wenig unter  $300^\circ\text{C}$ , im Licht bei  $50^\circ\text{C}$ . Die Werte wurden mit 7,6 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und einem Mischungsverhältnis von etwa 1:1 gefunden. Im Dunkeln trat bei etwa  $480^\circ\text{C}$  eine Entzündung der Reaktionsgase am Katalysator ein, die sich entgegen der Strömungsrichtung bis zur Vereinigungsstelle von  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$  fortpflanzte. Dieses Phänomen wurde mehrere Male, jedoch nicht jedesmal beobachtet, sobald die Reaktionstemperatur auf  $480^\circ\text{C}$  gesteigert wurde. Daher wurde von Messungen oberhalb  $450^\circ\text{C}$  abgesehen.

## Kinetik

### Reaktionsordnung

Die Messungen zur Reaktionsordnung sind in Abb. 4 und 5 wiedergegeben. Druck-Zeitkurven zeigt

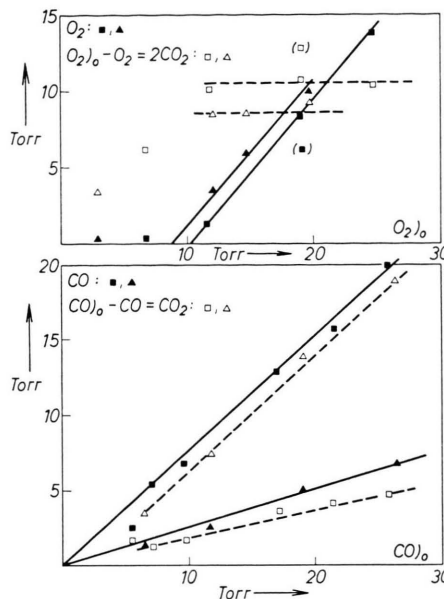


Abb. 4. CO-Oxydation dunkel. Oben: Nullte Ordnung nach  $\text{O}_2$ , gemessen bei  $400^\circ\text{C}$  mit 112 ml/min ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) und 155 ml/min ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) Strömungsgeschwindigkeit. Unten: 1. Ordnung nach  $\text{CO}$ , gem. bei  $450^\circ\text{C}$  mit 55 ml/min ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) und 110 ml/min ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ).

Abb. 6. Dabei wurden alle drei Partialdrucke mit dem Gaschromatographen gemessen, die Sauerstoffkurven sind aber der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

Die Kurven werden durch folgende Gleichungen beschrieben:

[In allen Gleichungen und Abbildungen wird das Molekelsymbol für den Partialdruck verwendet. Der Index  $)_0$  bezeichnet Anfangsdrucke.]

dunkel

$$-\frac{d\text{CO}}{dt} = \frac{d\text{CO}_2}{dt} = k \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \quad (\text{s. Anm. }^3), \quad (4)$$

Licht

$$-\frac{d\text{CO}}{dt} = \frac{d\text{CO}_2}{dt} = k \text{CO}. \quad (5)$$

<sup>3</sup> Gl. (4) ist eine Näherung aus  $-\frac{d\text{CO}}{dt} = k' \frac{\text{CO}}{1 + \alpha \text{CO}_2}$  wobei  $\alpha \text{CO}_2 \gg 1$ .

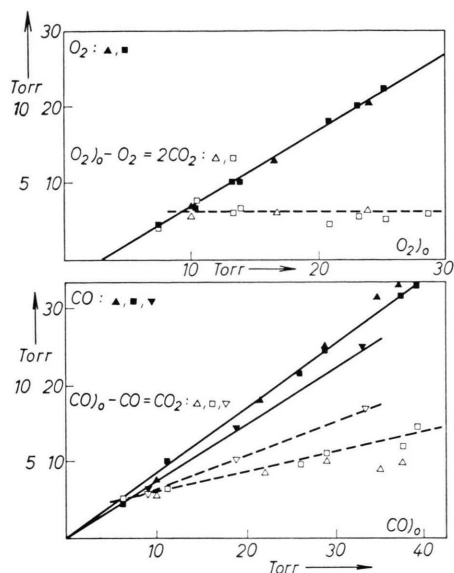


Abb. 5. CO-Oxydation im Licht. Oben: Nullte Ordnung nach O<sub>2</sub>, gemessen bei 300 °C mit 56 ml/min Strömungsgeschwindigkeit, zwei Meßreihen. Unten: 1. Ordnung nach CO, gemessen bei 300 °C mit 55 ml/min Strömungsgeschwindigkeit (■ □), bei 250 °C mit 110 ml/min (▲, △) und bei 250 °C mit 55 ml/min (▼, ▽).

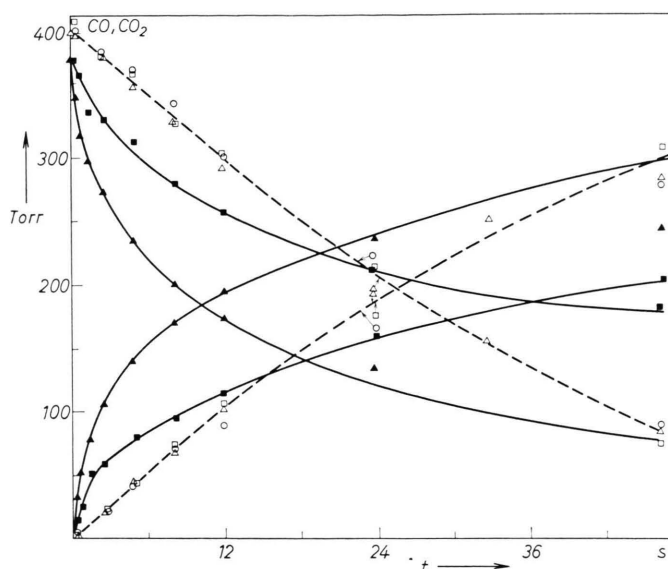


Abb. 6. CO- und CO<sub>2</sub>-Partialdruck-Zeitkurven. ▲: 450, ■: 425 °C dunkel. △: 300 °C, □: 250 °C und ○: Reproduktion bei 250 °C im Licht an anderer ZnO-Schüttung. Anfangsdrücke: (CO)<sub>0</sub> = 400 Torr im Licht, 380 Torr im Dunkeln. (CO<sub>2</sub>)<sub>0</sub> = 0.

Integriert:

$$-[\text{CO}_2 + 875 \log(380 - \text{CO}_2)] = k t + \text{const}, \quad (6)$$

$$\log \text{CO} = \log 400 - k t/2,3, \quad (7)$$

380 bzw. 400 ist der Anfangsdruck des CO in Torr. Eine Darstellung der integrierten Formen gibt Abb. 7.

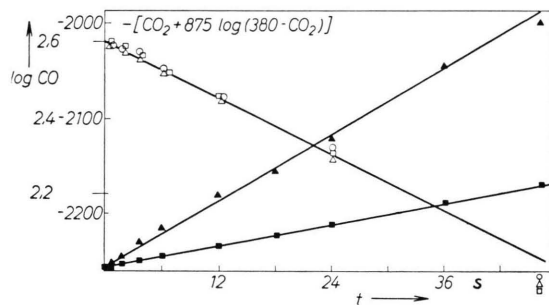


Abb. 7. Darstellung der integrierten Gleichungen, (6) steigend, (7) fallend. Die Punkte haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 6.

### Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren

Alle Werte der Geschwindigkeitskonstanten wurden aus gesonderten Messungen mit großer Strömungsgeschwindigkeit aus den Umsätzen gewonnen.

Durch die große Strömungsgeschwindigkeit bleiben die Umsätze klein, und es treten keine Hemmungen auf, da  $\alpha \text{CO}_2 \ll 1$  ist (vgl. Anm. <sup>3</sup>).

Die gemessenen Aktivierungsenergien und zugehörigen Häufigkeitsfaktoren gibt Tab. 1 an. Dabei sind Licht- und Dunkelreaktion am gleichen Kataly-

Ordnung	Aktivierungsenergie kcal/mol			relativer Häufigkeitsfaktor *	
	dunkel	T °C	Licht	dunkel	Licht
1.	24	200 200–300 008	5 0 17	$3,2 \cdot 10^6$	$9,6$ $5,8 \cdot 10^{-2}$ $2,5 \cdot 10^4$

\* Im ARRHENIUS-Diagramm wurde  $\log(\log h_0/h) = \log k + \log 0,4343 t$  gegen  $1/T$  aufgetragen ( $h_0$  und  $h$  Zackenhöhen für CO zu Anfang bzw. nach der Verweilzeit  $t$ ). Strömungsgeschwindigkeit:  $\frac{1}{2} l/h$ .

Tab. 1.

sator gemessen, ihre beiden Häufigkeitsfaktoren also vergleichbar. Die Häufigkeitsfaktoren selbst sind, da hier Zackenhöhen der Chromatogramme an Stelle von Partialdrücken benutzt wurden, nur als Vergleichszahlen untereinander von Belang. Man erkennt, daß der Häufigkeitsfaktor bei der Lichtreaktion kleiner ist. Abb. 8 zeigt die ARRHENIUS-Geraden.



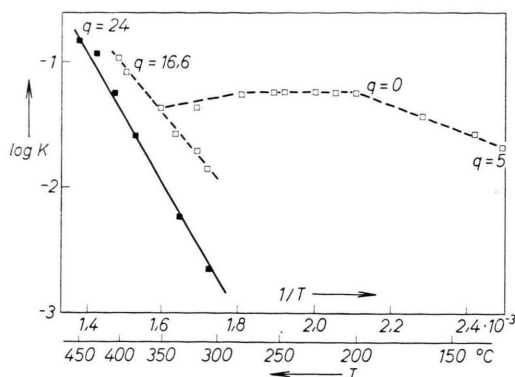


Abb. 8. Arrhenius-Geraden. Ausgezogen dunkel, gestrichelt Licht.

## Diskussion

### Deutung nach der Halbleitertheorie

Bei der Anwendung des Bändermodells und der Fermi-Statistik der Halbleiter<sup>4,5</sup> auf katalytische Prozesse wird das Bändersystem des katalysierenden Halbleiters in Beziehung gesetzt zu den Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten der reagierenden Molekeln oder Atome. Man rechnet dabei diese Energiegrößen auf die Verhältnisse am Halbleiter um, indem man die für die Prozesse im Gasraum geltenden Zahlenwerte durch die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters dividiert<sup>6,7</sup>. Die Reaktion denkt man sich folgendermaßen vor sich gehend: CO geht in der Chemisorptionsschicht über in  $\text{CO}^+ + \ominus$ , Sauerstoff in  $\text{O}^-$ <sup>8</sup>. Das vom CO abgegebene Elektron soll dabei ins Leitfähigkeitsband eintreten, das vom Sauerstoff aufgenommene aus diesem kommen.

Die Ionisierungsenergie des CO ist 14,1 eV<sup>9</sup>, die Elektronenaffinität des O (für das erste aufgenommene Elektron) 2,3 eV<sup>9</sup>. Am Medium ZnO ergeben sich somit nach Division durch dessen Dielektrizitätskonstante<sup>10</sup> — wir verwenden hier den runden Wert 10 — für die Ionisierungsenergie des CO 1,4 eV, für die Elektronenaffinität des Sauerstoffs 0,23 eV.

Wenn das vom CO abgegebene Elektron ins Leitband geht, dann ist das Energieniveau des nicht ionisierten adsorbierten CO 1,4 eV unter der Unterkante des Leitbandes anzusetzen. Ähnlich liegt das Niveau von adsorbiertem  $\text{O}^-$  0,23 eV unter dem Leitband. Man erhält so das folgende Energieschema (Abb. 9): Nach dem bisher Bekannten muß man mit mindestens zwei Donatorniveaus im ZnO rechnen, deren Abstand vom Leitband den bislang vorliegenden Messungen zufolge zwischen 0,02 und 2,2 eV variiert<sup>11–13</sup>. Wir haben in das Schema zwei Donatorniveaus (willkürlich) über das CO-Niveau eingezeichnet. Die Breite der verbotenen Zone beträgt nach Weiss<sup>14</sup> 3,5 eV.

Während das Valenzband praktisch vollständig gefüllt ist, verteilen sich die Elektronen der Donatorniveaus, der Fermi-Statistik entsprechend, auf die Donatorniveaus und das Leitfähigkeitsband. Da bei der Chemisorption von Sauerstoff ein Elektron aus dem Leitband in ein tieferes Niveau fällt, sollte dieser Schritt rasch verlaufen, sofern die Dissoziation des Sauerstoffs auf der Oberfläche rasch genug vor sich geht. Dies läßt einsehen, daß die Reaktion bezüglich Sauerstoff nach nullter Ordnung verläuft. Die Sauerstoff-Chemisorptionsschicht ist praktisch immer gesättigt.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Chemisorption des CO und seine unmittelbar anschließende (oder auch gleichzeitig erfolgende) Reaktion mit O. Mit diesem Vorgang ist die Hebung eines CO-Elektrons ins Leitband verbunden (Pfeil I). Diese erfordert einen erheblichen Aufwand an Energie (ca. 1,4 eV) und sollte bei der Dunkelreaktion an nicht dotiertem ZnO — die Donatoren sind hier kaum dissoziiert — mitbestimmend sein für die Aktivierungsenergie. (Da nicht der Elektronenübergang selbst geschwindigkeitsbestimmend ist, ist natürlich nicht zu erwarten, daß die Aktivierungsenergie zahlenmäßig mit der Energie für die Hebung des CO-Elektrons übereinstimmt.)

<sup>4</sup> W. SCHOTTKY, Statistische Halbleiterprobleme, in Halbleiterprobleme I, Verlag F. Vieweg, Braunschweig 1954, S. 161.

<sup>5</sup> E. SPENKE, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin 1956.

<sup>6</sup> K. HAUFFE u. E. G. SCHLOSSER, Dechema Monographie **29**, 222 [1957].

<sup>7</sup> TH. WOLKENSTEIN, Théorie Électronique de la Catalyse sur les Semi-Conducteurs, Verlag Masson et Cie., Paris 1961, S. 68.

<sup>8</sup> Wir wollen uns hier an die in der Halbleitertheorie übliche Schreibweise halten.  $\text{O}^-$  soll jedoch nicht ein Sauerstoff-

atom mit einem Einzelektron darstellen. Vielmehr gibt das Minus-Zeichen in etwa die effektive Ladung des chemisorbierten Sauerstoffatoms an. Entsprechendes gilt für  $\text{CO}^+$ .

<sup>9</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. I, Teil 3, II, 359 (1951).

<sup>10</sup> G. HEILAND, E. MOLLWO u. F. STÜCKMANN, Solid State Physics **8**, 191 [1959].

<sup>11</sup> PH. MILLER JR., Phys. Rev. **60**, 890 [1941].

<sup>12</sup> A. R. HUTSON, Phys. Rev. **108**, 222 [1957].

<sup>13</sup> F. STÜCKMANN, Z. Phys. **127**, 563 [1949].

<sup>14</sup> H. WEISS, Z. Phys. **132**, 335 [1952].

Durch die Lichteinstrahlung wird die Elektronenverteilung geändert. Die Zahl der Elektronen im Leitband wird größer. In den Donatorniveaus entsteht dafür die entsprechende Zahl an Leerstellen. Das oberste Donatorniveau ist wahrscheinlich ganz leer, aber auch im unteren müssen schon Leerstellen vorhanden sein. Diese Umverteilung der Elektronen beeinflusst zwar auch die Chemisorption des Sauerstoffs — je nach dem Oxydationsgrad des ZnO findet man eine Erhöhung oder Erniedrigung der Chemisorption<sup>15</sup> —, doch erfolgt die Chemisorption von Sauerstoff offenbar immer noch rasch; denn die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff bleibt die nullte. Die Elektronen des CO haben jedoch jetzt die Möglichkeit, in diese leeren Donatorniveaus einzutreten (Pfeil II). Dies braucht natürlich weniger Energie als der Eintritt in das Leitband bei der Dunkelreaktion (5 statt 24 kcal/mol).

Bei etwa 200 °C tritt offenbar so etwas wie eine Sättigung ein. Vermutlich ist jetzt die Anzahl der ins Donatorniveau eintretenden CO-Elektronen so groß wie die Anzahl der dort vorhandenen Leerstellen. Von jetzt an macht eine Temperatursteigerung zwar mehr CO-Elektronen bereit zum Eintritt ins Donatorniveau. Da sich dessen Leerstellenzahl jedoch nicht mehr ändert, kann sich dies nicht mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Freilich erhöht Temperatursteigerung auch die Zahl der Leerstellen im unteren Donatorniveau und im Valenzband. Jedoch ist wegen der hohen Anregungsenergie die Anzahl dieser thermisch erzeugten Leerstellen bei Temperaturen unter 300 °C klein, verglichen mit der Zahl der durch Licht erzeugten Leerstellen. Bei weiterer Temperatursteigerung, etwa von 300 °C ab, wird die Anzahl der thermisch erzeugten Leerstellen vergleichbar mit der Zahl der durch Licht erzeugten. Jetzt können die CO-Elektronen in diese sich nun bildenden Leerstellen eintreten, und die Reaktionsgeschwindigkeit kann weiter steigen. Man mißt in diesem Bereich eine Aktivierungsenergie von 17 kcal/mol (Abb. 8). Dieser Wert hat dann aber nichts mit der eigentlichen Reaktion zu tun, er spiegelt vielmehr die Schaffung der Leerstellen (die Schaffung der aktiven Zentren) wider (Pfeil III, Abb. 9). Was man als experimentelle Aktivierungsenergie mißt, hat somit in den einzelnen Temperaturbereichen ganz verschiedene Bedeutung.

Unsere Überlegungen finden eine wesentliche Stütze im Temperaturverlauf der Leitfähigkeit des

ZnO<sup>10</sup>, der dem der Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Oxydation völlig analog ist. Eine Messung MILLERS<sup>11</sup> ohne Lichteinstrahlung hat sogar einen fast übereinstimmenden Zahlenwert für den steileren Ast erbracht (MILLER 0,71 eV = 16,3 kcal/mol im Vergleich zu 17 kcal/mol bei uns). Diese Übereinstimmung darf natürlich nicht überbewertet werden, da zahlreiche Messungen vorliegen, die andere Zahlenwerte ergeben.

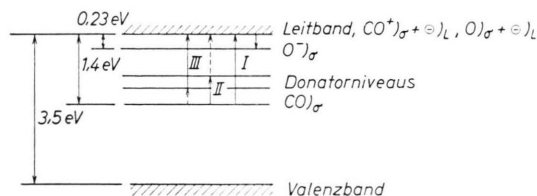


Abb. 9. Energieschema nach dem Bändermodell.  $\odot_L$  bedeutet ein Elektron im Leitband,  $\sigma$  ein adsorbiertes Molekül.

Daß dies alles zwar bei der Leitfähigkeitsmessung, nicht aber bei der Dunkelreaktion beobachtet werden kann, muß einerseits daran liegen, daß die Leitfähigkeitsmessung viel empfindlicher ist als die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies reicht aber zur Erklärung nicht aus. Man muß annehmen, daß der Sättigungseffekt bei der Leitfähigkeitsmessung dann einsetzt, wenn das oberste Donatorniveau völlig von Elektronen befreit ist. Würde somit das Licht nur das oberste Donatorniveau freimachen, so müßte man im Sättigungsgebiet ab 200 °C die gleiche Geschwindigkeit messen, wie ohne Licht bei der Temperatur der Leitfähigkeitssättigung. Daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht größer ist, muß man schließen, daß das Licht auch noch einen erheblichen Teil des (möglicherweise viel dichter besetzten) unteren Niveaus frei macht. Solange die thermische Energie die Leerstellenzahl nicht merklich weiter erhöht, beobachtet man den Sättigungseffekt.

Daß über 300 °C nicht 24 kcal/mol gefunden werden wie bei der Dunkelreaktion, hat folgende Gründe: 1. Im Licht entfällt die die Aktivierungsenergie erhöhende CO<sub>2</sub>-Hemmung (siehe weiter unten). 2. Der Abstand des niedriger liegenden Donatorniveaus vom Leitband ist kleiner als der des CO-Niveaus. 3. Der relative Anstieg der Geschwindigkeit ist bei der Dunkelreaktion größer, da hier der weitgehend temperaturunabhängige Lichtanteil entfällt.

<sup>15</sup> F. S. STONE, *Advances in Catalysis* **13**, 1 [1959].

SCHWAB und BLOCK<sup>16, 17</sup> fanden bei ihren Versuchen zum Dotierungseinfluß bei der CO-Oxydation an ZnO eine etwas andere Kinetik. Diese läßt sich jedoch zwanglos in die hier gefundene überführen, wenn man berücksichtigt, daß die Temperatur dort um 100 °C höher lag, daß demzufolge die Bedeckung der Sauerstoff-Chemisorptionsschicht sowie der hemmenden CO<sub>2</sub>-Chemisorptionsschicht geringer war und daß außerdem zufolge der Dotierung das FERMI-Niveau anders lag als hier.

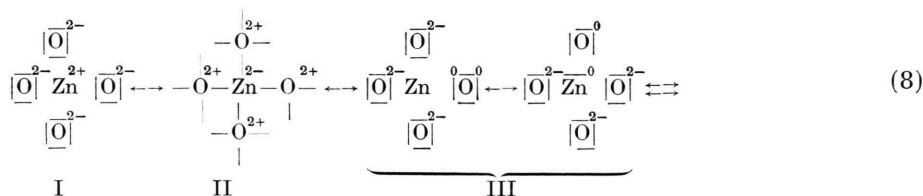
### Deutung nach der Bindungstheorie

#### Allgemeines und Dunkelreaktion

Die Bindungstheorie besitzt den Vorzug größerer Anschaulichkeit, und die Folge der Schritte kann klarer übersehen werden. Selbstverständlich ist auch hier nur eine qualitative Beschreibung möglich. Die

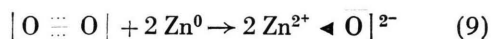
Mechanismen müssen mehr oder weniger als hypothetisch angesehen werden, wenngleich viele Einzelphänomene deutbar sind, was als Stütze der Annahmen gelten darf.

Die Bindung im ZnO hat wegen der relativ großen Elektronegativitätsdifferenz der beiden Elemente nach PAULING<sup>18</sup> mindestens 50% Ionencharakter. ZnO kristallisiert im Wurtzitgitter, für dessen stabile Anordnung bei rein ionischem Aufbau das Radienverhältnis zwischen Kation und Anion  $\leq 0,33$  sein muß. Tatsächlich wird für das Radienverhältnis im ZnO der Wert 0,53 gefunden. Aus dieser Abweichung des Radienverhältnisses folgert PAULING eine durch kovalente Bindungsanteile hervorgerufene starke Deformation der Ionen im Gitter<sup>19</sup>. Diese Verhältnisse lassen sich durch folgende Grenzstrukturen der ZnO-Bindung darstellen:



Dabei hat Struktur I ein etwas größeres Gewicht als Struktur II. Die nichtbindenden Strukturen III sind am Grundzustand sehr wenig beteiligt. Der durch diese Grenzstrukturen gekennzeichnete Zustand soll im folgenden vereinfacht mit  $\text{Zn}^{2+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  dargestellt werden. Das Zinkion zieht also die Elektronen eines O<sup>2-</sup>-Orbitals zu sich heran. Daher ist der Valenzorbital des Zn<sup>2+</sup> nicht völlig leer, sondern zwei Elektronen eines O<sup>2-</sup>-Orbitals werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die wenig unter 50% liegt, auch dort angetroffen. Die Orbitale der überschüssigen Zn<sup>0</sup>-Atome sind gefüllt, ihre Elektronen können in leere Orbitale der Zn<sup>2+</sup> wandern und so den elektrischen Strom leiten.

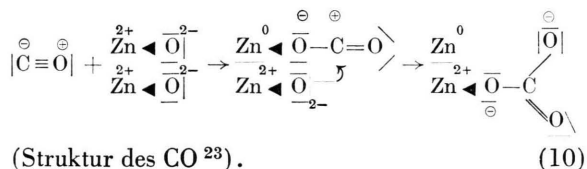
Sauerstoff wird leicht adsorbiert.



(Struktur des O<sub>2</sub> nach PAULING<sup>20</sup>).

Auf diese Weise wird die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zinkorbitalen kleiner, die elektrische Leitfähigkeit sinkt<sup>21, 22</sup>.

Die CO-Molekeln stoßen auf die Oberfläche und fliegen wieder ab. Bei einem energetisch und sterisch günstigen Stoß auf ein O<sup>2-</sup> tritt Reaktion zu CO<sub>2</sub> ein. Sie ist identisch mit der Chemisorption der CO-Molekel.



(Struktur des CO<sup>23</sup>).

Gl. (10) drückt folgendes aus: Die Elektronenverarmung des O<sup>2-</sup>-Orbitals infolge der Verschiebung der Elektronen zum Zn<sup>2+</sup>-Orbital begünstigt den nukleophilen Angriff der CO-Molekel. Am (elektro-

<sup>16</sup> G.-M. SCHWAB u. J. BLOCK, Z. Elektrochem. **58**, 761 [1954].

<sup>17</sup> G.-M. SCHWAB u. J. BLOCK, Z. Phys. Chem., N.F. **1**, 42 [1954].

<sup>18</sup> L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 98.

<sup>19</sup> L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 765 [1927].

<sup>20</sup> L. PAULING, s. Anm. <sup>18</sup>, S. 329–330; J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3225 [1931].

<sup>21</sup> G. HEILAND, Z. Phys. **142**, 415 [1955].

<sup>22</sup> D. A. MELNICK, J. Chem. Phys. **26**, 1136 [1957].

<sup>23</sup> L. PAULING, s. Anm. <sup>18</sup>, S. 185 u. 249.

philen) C der sich bildenden, noch chemisorbierten  $\text{CO}_2$ -Molekel greift ein benachbartes  $\text{O}^{2-}$  nukleophil an.  $\text{CO}_2$  bleibt so als  $\text{CO}_3^{2-}$  adsorbiert<sup>15</sup>, außerdem ist ein  $\text{Zn}^0$  entstanden. Es reagiert sofort wieder mit  $\text{O}_2$  nach Gl. (9).

Gl. (10) entspricht dem Befund GARNERS<sup>24</sup>, daß CO an mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  versetztem ZnO adsorbiert wird und erst nach anschließender Adsorption der stöchiometrischen  $\text{O}_2$ -Menge als  $\text{CO}_2$  abgepumpt werden kann. Für reines ZnO findet er allerdings bei Zimmertemperatur reversible Adsorption von CO. Dieser andersartige Befund kann jedoch an der anderen Zusammensetzung des ZnO und der tieferen Versuchstemperatur liegen.

Die gefundenen Kinetiken fügen sich in dieses Schema. Sauerstoff wird nach (9) rasch adsorbiert, daher nullte Ordnung nach  $\text{O}_2$ . CO prallt mit einer seinem Partialdruck proportionalen Häufigkeit auf, wobei ein bestimmter Prozentsatz der Stöße zu erfolgreicher Reaktion nach (10) führt, also 1. Ordnung nach CO.  $\text{CO}_2$  reagiert in diesem Fall als LEWIS-Säure und bleibt auf der Base  $\text{O}^{2-}$  als  $\text{CO}_3^{2-}$  gemäß der fortschreitenden Reaktion und dem wachsenden Partialdruck sitzen. Es hemmt die Reaktion, da die Zahl der  $\text{O}^{2-}$ -Plätze und damit der günstigen Stöße abnimmt. Bezeichnet  $\Theta$  die Zahl der besetzten Plätze in der Oberfläche, so folgt aus der LANGMUIR-Isotherme

$$a p_{\text{CO}_2} (1 - \Theta) = \Theta \quad (11)$$

für den hier offenbar gegebenen Fall starker Bedeckung — also  $\Theta \rightarrow 1$  — für die noch freie Oberfläche

$$1 - \Theta = \frac{1}{a p_{\text{CO}_2}} \quad (12)$$

Die freie Oberfläche ist natürlich nach wie vor mit  $\text{O}^{2-}$  gesättigt.

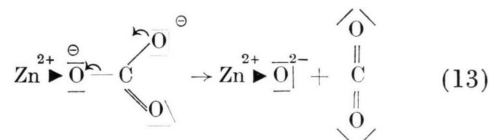
Die Zahl der günstigen Stöße ist damit dem  $\text{CO}_2$ -Druck umgekehrt proportional. Es folgt also genau das gefundene kinetische Gesetz, Gl. (4).

#### Lichtreaktion

Bei der Bestrahlung mit Licht werden die  $\text{Zn}^{2+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ -Bindungen angeregt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im  $\text{Zn}^{2+}$ -Orbital wird größer, „die Wolke wird nach  $\text{Zn}^{2+}$  hin ver-

schohen“. Diesem angeregten Zustand der ZnO-Bindung entspricht ein großes Gewicht der nichtbindenden Strukturen III, wogegen besonders Struktur I an Gewicht verloren hat. Die angeregte ZnO-Bindung soll durch  $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  abgekürzt werden. Die Folge dieser Bindungslockerung ist Desorption von  $\text{O}_2$  und erhöhte Leitfähigkeit, da sich die Elektronen stärker in den Orbitalen des Zn aufhalten<sup>14, 25–28</sup>. STONE<sup>2</sup> hat bei Versuchen bei Zimmertemperatur nach anfänglicher rascher Desorption des  $\text{O}_2$  im Licht allerdings wieder langsame Adsorption bei weiterer Bestrahlung festgestellt. Sein kinetischer Befund bei der CO-Oxydation an ZnO ist jedoch der gleiche wie der hier dargestellte, bis auf die  $\text{CO}_2$ -Hemmung im Dunkeln. Das ist jedoch verständlich, da er bei kleinen Drucken gearbeitet hat.

Die Adsorption des CO am  $\text{O}^{2-}$ , also der eigentliche Reaktionsschritt, vollzieht sich jetzt leichter, da durch die Verschiebung der Elektronen in Richtung des Zinks der nukleophile Angriff des CO am  $\text{O}^{2-}$  erleichtert wird.  $\text{CO}_2$  schließlich desorbiert sofort. Die erhöhte Elektronenaffinität des Sauerstoffs führt nämlich zur Verschiebung der Elektronen aus dem bindenden Orbital zwischen C und O in Richtung des O, die Bindung löst sich, und  $\text{CO}_2$  fliegt davon.



Zum gleichen Ergebnis kommt man über die Vorstellung, daß infolge der Elektronenverschiebung auf  $\text{Zn}^{2+}$  hin das benachbarte  $\text{O}^{2-}$  nicht mehr nukleophil genug ist, um nach Gl. (10) einen Angriff auf das (positive) C in  $\text{CO}_2$  fähig zu sein. Dies ist sogar als wahrscheinlicher anzunehmen, so daß nur eventuell auf der Oberfläche schon vorhandenes  $\text{CO}_2$  nach (13) desorbiert, während das durch die Reaktion entstehende gar nie in den Zustand  $\text{CO}_3^{2-}$  gelangt.

Die gemessenen scheinbaren Aktivierungsenergien haben die Bedeutung

$$q_s = q - \lambda_{\text{CO}} + \lambda_{\text{CO}_2} \quad (14)$$

im Falle der Dunkelreaktion und

$$q_s = q - \lambda_{\text{CO}} \quad (15)$$

<sup>24</sup> W. E. GARNER, J. Chem. Soc. **1947**, 1239.

<sup>25</sup> D. B. MEDVED, J. Chem. Phys. **28**, 870 [1958].

<sup>26</sup> E. MOLLWO, Z. Phys. Chem. **198**, 258 [1951].

<sup>27</sup> E. MOLLWO, Ann. Phys., Lpz. **3**, 230 [1948].

<sup>28</sup> A. TEREIN u. YU. SOLONITZIN, Disc. Faraday Soc. **28**, 28 [1959].

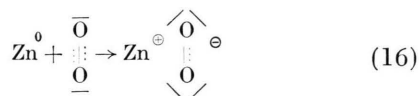


im Falle der Lichtreaktion<sup>29, 30</sup>. Dabei stellt  $\lambda$  die Adsorptionswärme der indizierten Molekeln dar. Da unserer Vorstellung entsprechend CO aus dem Stoß heraus reagiert, also ein Eley-Rideal-Mechanismus vorliegt, tritt  $\lambda_{\text{CO}}$  nicht explizit auf. Die gemessene Verringerung von  $q_s$  ist also außer der Verminderung von  $q$  auch teilweise  $\lambda_{\text{CO}_2}$  zuzuschreiben ( $\lambda_{\text{CO}_2} = 13 \text{ kcal/mol}$  an mit  $\text{O}_2$  vorbehandeltem ZnO<sup>31</sup>).

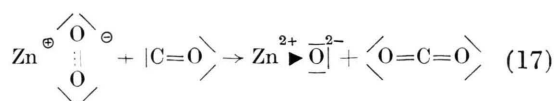
Die Verringerung des Häufigkeitsfaktors im Licht kann in einfacher Weise durch die Sauerstoffdesorption unter Dauerbestrahlung gedeutet werden. Auf diese Weise ist die Zahl der „aktiven Zentren“, der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen an der Oberfläche, verringert, ihre „Aktivität“ jedoch wegen der Verschiebung der Elektronenwolke in Richtung  $\text{Zn}^{2+}$  erhöht. Die Reaktion verläuft also häufiger, aber an weniger Plätzen.

Es gilt nun noch, die entwickelten Grundzüge so zu verfeinern, daß das Auftreten zweier Aktivierungsenergien erklärt werden kann. Zunächst ist zu bemerken, daß die bisher entwickelten Gedanken, die ja das normale Zinkoxydgitter betreffen, ZnO nur als Eigenhalbleiter erscheinen lassen. Aus den gemessenen Aktivierungsenergien ergibt sich jedoch, daß es sich nicht um den Bereich der Eigenhalbleitung, d. h. um die Veränderung normaler Gitterbindungen handeln kann. Man kann annehmen, daß die Zinkionen auf Zwischengitterplätzen ähnliche Bindungen zu Sauerstoff eingehen, die aber vermutlich wegen der anomalen Bindungswinkel sehr geschwächt sind. Alle bisher angestellten Überlegungen sollen also für diese Bindungsspezies gelten, dabei sind alle Energiestufen kleiner. Diese  $\text{Zn} - \text{O}_{\text{zw}}$ -Bindungen würden dann einem Donatorniveau entsprechen.

Nach einer zweiten Arbeit über die Methanoldampfpyroxydation an belichtetem ZnO<sup>1</sup> haben wir Grund zu der Annahme, daß im Licht unter 200 °C Hyperoxydionen  $\text{O}_2^-$  chemisorbiert werden und in die Reaktion eintreten.



(Struktur des Hyperoxydions nach PAULING<sup>20</sup>).



Die Annahme chemisorbierter Hyperoxydionen im Licht wird durch eine Mitteilung von FUJITA und KWAN<sup>32</sup> gestützt, die aus eigenen Befunden (Desorption mit anschließender Adsorption bei anhaltender Bestrahlung) und den Austauschversuchen WINTERS<sup>33</sup> mit markiertem  $\text{O}_2$  schließen, daß unter 150 bis 200 °C der als  $\text{O}^{2-}$  chemisorbierte Sauerstoff im Licht desorbiert, aber in anderer Form bei weiterer Belichtung wieder adsorbiert wird, und für diese andere Form  $\text{O}_2^-$  vorschlagen. Damit würde auch die bei STONES<sup>2</sup> Versuchen der Desorption folgende Readsorption erklärt werden können. Die Annahme von  $\text{O}_2^-$  erscheint vor allem deshalb plausibel, weil dann der  $\text{Zn}^0$ -Orbital nur zur Hälfte leer wird, der vermehrten Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Zn-Orbital also Rechnung getragen wird. BARRYS<sup>34</sup> Ergebnisse über die O-Adsorption an  $\gamma$ -bestrahltem ZnO sind auch mit  $\text{O}_2^-$  zu interpretieren. Ebenso können KOKES<sup>35</sup> Experimente über den Zusammenhang des Elektronenspinresonanzsignals der Leitfähigkeitselektronen mit der O-Adsorption in gleicher Weise mit  $\text{O}_2^-$  statt mit  $\text{O}^-$  gedeutet werden. Nach STONE<sup>15</sup> allerdings ist die Tatsache des  $\text{O}^{18}$ -Austausches an ZnO auch bei 25 °C nicht mit  $\text{O}_2^-$  zu deuten. Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an bestrahltem ZnO in Wasser<sup>36</sup> spricht jedoch ebenfalls für das Auftreten dieses Ions.

Die Bindungsbeziehungen des  $\text{O}_2^-$  zum Zwischengitterzink sind offenbar schwächer als die oben beschriebenen des  $\text{O}^{2-}$ .  $\text{Zn}^+\text{O}_2^-$  würde damit dem höher gelegenen Donatorniveau im Bändermodell entsprechen. Damit ergäbe sich folgendes Bild: Unter 200 °C wird im Licht  $\text{O}_2$  vornehmlich nach (16) als  $\text{O}_2^-$  chemisorbiert und reagiert mit CO nach (17). Die Aktivierungsenergie ist 5 kcal/mol. Von 200 °C ab sind alle vorhandenen  $\text{Zn}^+\text{O}_2^-$ -Zentren in die Reaktion mit CO verwickelt, die waagerechte Sättigungsgerade tritt auf, der Umsatz kann trotz steigender

<sup>29</sup> G.-M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, Verlag Springer, Berlin 1931, S. 166.

<sup>30</sup> C. N. HINSHELWOOD, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, Clarendon Press, Oxford 1933, S. 352.

<sup>31</sup> W. E. GARNER u. F. J. VEAL, J. Chem. Soc. 1935, 1487.

<sup>32</sup> Y. FUJITA u. T. KWAN, Bull. Chem. Soc., Japan 31, 379 [1958].

<sup>33</sup> E. R. S. WINTER, J. Chem. Soc. 1954, 1522.

<sup>34</sup> T. I. BARRY, Actes II-ème Congrès International de Catalyse, Paris 1960, S. 1449.

<sup>35</sup> R. J. KOKES, J. Phys. Chem. 66, 99 [1962].

<sup>36</sup> E. BAUR u. C. NEUWEILER, Helv. Chim. Acta 10, 901 [1927].

Temperatur nicht weiter zunehmen. Wachsende Temperatur bedingt eine Abnahme der Zahl der  $O_2^-$ -Zentren infolge Desorption, ohne daß die  $Zn^{2+}_{zw} - O^{2-}$ -Zentren schon in die Reaktion eintreten, der Umsatz geht etwas zurück, die scheinbar negative Aktivierungsenergie erscheint. Ab 300 °C ist die Summe von thermischer und Lichtenergie genügend groß, daß jetzt  $Zn^{2+}_{zw} - O^{2-}$  nach (10) reagiert. Der Umsatz nimmt mit steigender Temperatur zu, die Aktivierungsenergie ist 17 kcal/mol.

Wir danken der Zinkweiß-Forschungsgesellschaft, Oberhausen, für die Überlassung des ZnO, Herrn Dr. E. WALL für die Bestimmung der BET-Oberfläche, Herrn Dr. H. BRAND von der Beckman-Instruments GmbH, München, für die Erlaubnis, das UV-Spektrum auf einem Spektrometer der Firma aufzunehmen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Sach- und Geldbeihilfen.

Einer von uns (F.S.) ist der Studienstiftung des deutschen Volkes sowie der Fritz-Thyssen-Stiftung, einer (M.V.) der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Stipendien zu Dank verpflichtet.

## Studium des Mechanismus der katalytischen CO-Oxydation an NiO mittels $^{18}O$ -markierter Reaktionspartner

Von L. KÜCHLER und E.-G. SCHLOSSER

Farbwerke Hoechst A.G., vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst

(Z. Naturforsch. **19 a**, 54—58 [1964]; eingegangen am 1. Oktober 1963)

*Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet*

Während der bei 240 °C stationär geführten Reaktion zwischen CO und  $O_2$  (Mischungsverhältnis 1 : 2) an NiO als Katalysator wurde entweder eine  $C^{18}O$ - oder eine  $^{18}O_2/^{18}O^{16}O$ -Markierung gesetzt und die Übergangsfunktion sowohl des in beiden Fällen entstehenden  $C^{18}O^{16}O$  als auch der Markierungen gemessen. Hieraus geht hervor, daß die eigentliche Reaktion mit chemisorbiertem Sauerstoff stattfindet und daß die Desorption von  $CO_2$  nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ob an der Reaktion auch chemisorbiertes CO beteiligt ist, kann nicht entschieden werden.

Die Oxydation von Kohlenmonoxyd mit Sauerstoff an Nickeloxyd als Katalysator ist schon oft und eingehend untersucht worden. Bei Temperaturen oberhalb 200 °C (Hochtemperaturbereich) und Sauerstoff-Überschuß verläuft die Reaktion nach der ersten Ordnung in bezug auf CO und der nullten Ordnung in bezug auf  $O_2$ <sup>1, 2</sup>. Dies allein genügt nicht, den Reaktionsmechanismus mit sämtlichen Teilschritten aufzuklären. So ist z. B. ein Reaktionsmechanismus denkbar, bei dem in einem die Reaktion einleitenden Schritt CO am Katalysator chemisorbiert wird, das im eigentlichen Reaktionsschritt mit auf den Katalysator auftreffendem gasförmigem  $O_2$  reagiert, gefolgt von der Desorption des gebildeten  $CO_2$  als Endschrift (Mechanismus I). Aus der beobachteten Reaktionsordnung folgt dann, daß die CO-Chemisorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein müßte. Bei einem zweiten möglichen Mechanismus wird Sauerstoff chemisorbiert, der im eigentlichen Reaktionsschritt mit gasförmigem CO

reagiert (Mechanismus II). Hier würde die beobachtete Reaktionsordnung verlangen, daß eine vom  $O_2$ -Partialdruck unabhängige Belegung der Oberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff vorliegt, und daß die eigentliche Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Schließlich ist es möglich, daß sowohl Sauerstoff als auch CO chemisorbiert werden, und die eigentliche Reaktion zwischen den beiden chemisorbierten Ausgangsstoffen eintritt (Mechanismus III). Auch für diesen Mechanismus folgt aus der beobachteten Reaktionsordnung, daß die Sauerstoff-Belegung unabhängig vom  $O_2$ -Partialdruck, die CO-Belegung dagegen proportional dem CO-Partialdruck sein müßte.

Chemisorptionsmessungen haben gezeigt, daß Sauerstoff rasch und in beträchtlichen, vom  $O_2$ -Druck schwach abhängigen Mengen (Belegung 5 bis 12  $O_2$ -Moleküle je 100 NiO-Moleküle der Katalysatoroberfläche) als Elektronenakzeptor mit elektrovalen-

<sup>1</sup> G.-M. SCHWAB u. J. BLOCK, Z. Phys. Chem., N. F. **1**, 42 [1954].

<sup>2</sup> M. E. DRY u. F. S. STONE, Disc. Faraday Soc. **28**, 192 [1959].