

Die ZnO - photosensibilisierte Methanoldampfoxydation

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

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München
(Z. Naturforschg. **19 a**, 445–454 [1964]; eingegangen am 23. Dezember 1963)

Kinetik und Aktivierungsenergie der Methanoldampfoxydation und des Methanoldampferfalls an UV-bestrahltem und unbestrahltem ZnO werden untersucht und verglichen. Neben die Oxydation tritt im Licht und im Dunkeln der Zerfall zu CO und H₂ unter Weiteroxydation zu CO₂ und H₂O. Die dadurch komplizierte Kinetik kann durch Messung der Partialdrucke mit dem Gaschromatographen erfaßt und durch Anwendung der exakten Nicht-Bodenstein-Kinetik aufgeklärt werden. Aus dem Ergebnis muß die vorübergehende Desorption der stabilen Zwischenprodukte vom Kontakt gefolgert werden. Für die Aktivierungsenergie des Methanolzerfalls werden im Dunkeln zwischen 250 und 350 °C 41 kcal/mol gefunden. Lichteinstrahlung vermindert diesen Wert auf 35 kcal/mol. Die Aktivierungsenergie der zum Zerfall parallelen Oxydation kann im Dunkeln nicht gemessen werden. Aus dem Auftreten von Methylformiat nur im Licht bei Temperaturen zwischen 100 und 180 °C wird die Adsorption des Sauerstoffs am ZnO in Form von Hyperoxidionen, O₂⁻, gefolgert. Die Aktivierungsenergie für den Oxydationsschritt mit Hyperoxid beträgt 15 kcal/mol. Die Wirkung des Lichts wird außerdem wie bei der CO-Oxydation¹ in der Elektronenverschiebung im ZnO von O nach Zn gesehen.

Experimentelles

Die Messungen wurden in der bereits bei der CO-Oxydation¹ geschilderten Strömungsapparatur mit einem Gaschromatographen als Analysator durchgeführt. Der bei der CO-Oxydation kurzgeschlossene Methanolbelader – der bereits veröffentlicht wurde² – ist jetzt in Aktion.

Vorbemerkungen zur Auswertung

Strömungsgeschwindigkeit

Der Strömungsmesser zeigt die Volumengeschwindigkeit v_T der Trägergase N₂ oder O₂ an. Die Strömungsgeschwindigkeit v der Mischung ist um die Volumengeschwindigkeit v_M des Methanols größer. Der Partialdruck p_M des Methanols wird gaschromatographisch bestimmt. Der Partialdruck p_T des Trägergases – in der nach außen offenen Apparatur – ist dann: $p_T = p - p_M$ (p = mittlerer Atmosphärendruck = 720 Torr für München). Da die Partialvolumina sich wie die Partialdrucke verhalten, ist $v_M = v_T p_M / p_T$ und damit die Gesamtvolumengeschwindigkeit $v = v_T (1 + p_M / p_T)$.

Partialdrucke

Da die beiden untersuchten Reaktionen, Methanolzerfall und Methanoloxydation, nicht raumbeständig sind und zudem das überschüssige Methanol meist

ausgefroren wurde, werden die im Chromatographen gemessenen Partialdrucke nach einer analogen Überlegung wie bei der CO-Oxydation¹ korrigiert.

Bestimmung der Reaktionsordnung

Kinetik und damit Reaktionsordnung wurden nach zwei Methoden gemessen: 1. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit wird der Anfangspartialdruck des Methanols variiert. Die Umsätze werden klein gehalten. 2. Bei konstantem Anfangspartialdruck des Methanols wird die Strömungsgeschwindigkeit variiert und der Reaktionsablauf möglichst über den ganzen Umsatzbereich hinweg verfolgt. Das erste Verfahren liefert direkt die Ordnung nach Methanol. Mit dem zweiten Verfahren wird geprüft, ob diese Ordnung über den ganzen Umsatzbereich eingehalten wird.

Es gelingt nicht ohne weiteres, wechselnde Methanolpartialdrucke bei konstanter Volumengeschwindigkeit anzubieten. Leichter als ein Herumprobieren, bis die Geschwindigkeiten gleich sind, ist es, den Wechsel in Kauf zu nehmen und durch entsprechende Auswertung zu berücksichtigen.

Methanolzerfall

Aus der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung

$$U = \frac{dCO}{dt} = k CH_3OH)_0^n \quad (1)$$

¹ G.-M. SCHWAB, F. STEINBACH, H. NOLLER u. M. VENUGOPALAN, Z. Naturforschg. **19 a**, 45 [1964].

² Irrtümlicherweise wurde dieser Methanolbelader schon an anderer Stelle veröffentlicht³. Er war erstmals in der vorliegenden Arbeit entwickelt und verwandt worden.

³ G.-M. SCHWAB u. H. KNÖZINGER, Z. Phys. Chem. N. F. **37**, 230 [1963].



(die Molekülsymbole stehen für Partialdrucke, $)_0$ bedeutet Anfangsdruck) folgt für kleine Umsätze

$$U = \frac{CO}{t} = k CH_3OH)_0^n \quad (2)$$

Dabei ist angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit U bei kleinen Umsätzen unabhängig vom CO-Partialdruck ist.

In einer Strömungsapparatur ist die Reaktionszeit t durch den Quotienten L/v aus Länge L der Reaktionszone und Lineargeschwindigkeit v der Reaktanten am Katalysator bestimmt. Statt der Lineargeschwindigkeit v kann bei logarithmischer Darstellung die Volumengeschwindigkeit v benutzt werden, da der Umrechnungsfaktor in die Konstante eingeht. Es ergibt sich

$$\frac{kL}{v} = \frac{CO}{CH_3OH)_0^n} \quad (3)$$

und logarithmiert unter Einführung von v

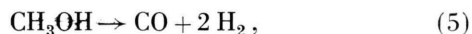
$$\log CO + \log v = n \log CH_3OH)_0 + \text{const.} \quad (4)$$

$\log CO + \log v$, gegen $\log CH_3OH)_0$ aufgetragen, ergibt Geraden mit der Reaktionsordnung als Steigung.

Zum gleichen Ergebnis kann man auch über die DAMKÖHLER-Gleichung gelangen.

Methanoloxydation

Für die Methanoloxydation gilt die gleiche Überlegung. Dabei wird vorausgesetzt, daß nach Sauerstoff nullte Ordnung vorliegt, eine Annahme, die durch die späteren Ergebnisse bestätigt wird. Wie sich später zeigen wird, tritt neben die direkte Oxydation auch der Zerfall, so daß das Verschwinden des Methanols am besten durch die Summe beider Reaktionen beschrieben wird.



Wie man sich leicht überzeugt, liefert Gl. (6) das analoge Ergebnis wie Gl. (5).

$$\frac{k_{CO} L}{v} = \frac{CO}{CH_3OH)_0^n} \quad (3) \quad \text{und} \quad \frac{k_{CO_2} L}{v} = \frac{CO_2}{CH_3OH)_0^n} \quad (7)$$

Addition ergibt:

$$\frac{L(k_{CO} + k_{CO_2})}{v} = \frac{CO + CO_2}{CH_3OH)_0^n} \quad (8)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Ordnung n in beiden Reaktionen dieselbe ist. Aus

$$CO + CO_2 = CH_3OH)_0 - CH_3OH = \Delta CH_3OH \quad (9)$$

folgt sofort in logarithmischer Schreibung

$$\log \Delta CH_3OH + \log v = n \log CH_3OH)_0 + \text{const.} \quad (10)$$

Wieder entstehen Geraden mit der Ordnung als Steigung.

Meßergebnisse

Reaktionsbeginn und Wandreaktion

Tab. 1 zeigt die Temperaturen des Reaktionsbeginns und die Produkte. Die Werte des Methanolzerfalls wurden bei 88 Torr Methanolpartialdruck und 4,2 ml/min und die der Methanoloxydation bei 93 Torr Methanoldruck und 4,3 ml/min Strömungsgeschwindigkeit erhalten.

Reaktionsordnung aus der Variation der Anfangspartialdrucke

Abb. 1 zeigt die Darstellung von Gl. (4) und (10). Man erkennt den Wechsel der Ordnung von 1 nach Null. Die Messungen wurden bei 300 °C durchgeführt.

Bei der Methanoloxydation kann man aus der gleichen Messung erkennen, daß nach Sauerstoff die nullte Ordnung vorliegt, da ja die Summe von Sauerstoff- und Methanolpartialdruck stets gleich dem Atmosphärendruck ist. Der Wechsel des Sauerstoffdrucks ist rund 150 Torr, etwa 1/5 des Totaldrucks. Man kann annehmen, daß – ähnlich wie bei der CO-Oxydation – auch noch bei sehr kleinen O_2 -Drucken nullte Ordnung nach O_2 vorliegt.

	Wandreaktion dunkel u. Licht	Reaktionsbeginn an ZnO		Produkte	
		dunkel	Licht	dunkel	Licht
CH ₃ OH-Zerfall	380 °C	250 °C	≤ 250 °C	CO, H ₂	
CH ₃ OH-Oxydation	380 °C	250 °C	~ 70 °C	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O	70° bis 160 °C: CH ₃ OOCH, H ₂ , H ₂ O. 160 bis 200 °C: CH ₃ OOCH, CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O. > 200 °C: CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O.

Tab. 1.

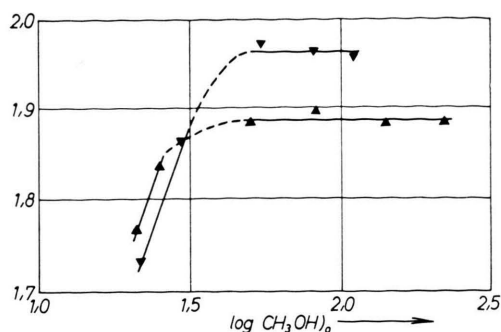


Abb. 1. Bestimmung der Ordnung nach Methanol bei Methanoloxydation und Zerfall. Darstellung von Gl. (4) für den Zerfall (▲) und Gl. (10) für die Oxydation (▼). Drucke (Molekelsymbole) in Torr, v in l/h. $\log CO + \log v$: ▲; $\log \Delta CH_3OH + \log v$: ▼.

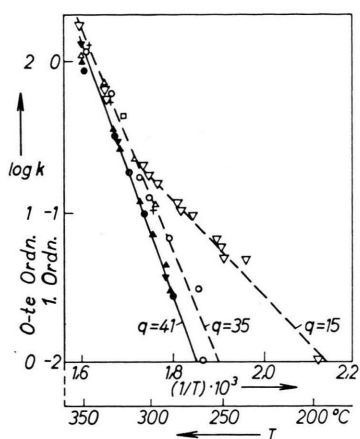


Abb. 2. ARRHENIUS-Geraden.

Ausgezogen *dunkel*, gestrichelt *Licht*.

●, ○: Methanolzerfall, *dunkel* u. *Licht*, nullte Ordnung.
 +: Methanolzerfall, *Licht*, 1. Ordnung.
 ▲, △: Methanoloxydation, *dunkel* u. *Licht*, nullte Ordnung.
 ▼, ▽: Methanoloxydation, *dunkel* u. *Licht*, 1. Ordnung.

Gegenüber ihren gemessenen Zahlenwerten sind verschoben:
 ○ um $-0,1$, △ um $+0,12$, ● um $-0,125$, ▲ um $+0,275$
 Ordinatenheiten (des Maßstabes für nullte Ordnung).
 k in Zackenhöhen. Die linke Ordinatenbeschriftung gilt für nullte Ordnung, die rechte für die 1. Ordnung.

Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktoren

Abb. 2 zeigt die ARRHENIUS-Geraden. Der Übersichtlichkeit halber sind die verschiedenen parallelen Geraden des Zerfalls und der Oxydation und der nullten und 1. Ordnung längs der $\log k$ -Achse so verschoben, daß sie zu einer Geraden zusammenfallen. In Tab. 2 sind die Aktivierungsenergien und relativen Häufigkeitsfaktoren zusammengestellt. Die Werte von Abb. 2 und Tab. 2 wurden direkt aus dem Umsatz bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Die Umsätze wurden klein gehalten.

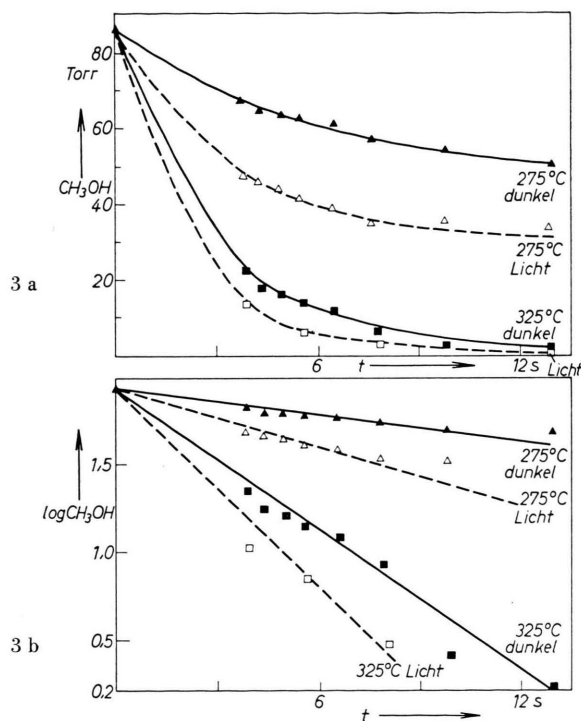


Abb. 3 a. Methanolzerfall, Methanolpartialdruck-Zeitkurven $d CH_3OH/dt = k CH_3OH$.

Abb. 3 b. Methanolzerfall, logarithmische Darstellung der Druck-Zeitkurven.

Reaktion	Ordnung	Aktivierungsenergie kcal/mol		relativer Häufigkeitsfaktor (aus Zackenhöhen)	
		dunkel	Licht	dunkel	Licht
CH ₃ OH-Zerfall	nullte	41	35	$4,0 \cdot 10^{15}$	$2,0 \cdot 10^{14}$
	1.	41	35	—	$1,58 \cdot 10^{12}$
	nullte	41	$> 300^\circ C$	$1,58 \cdot 10^{15}$	$1,41 \cdot 10^{14}$
	1.	41	$> 300^\circ C$	$3,16 \cdot 10^{13}$	$1,26 \cdot 10^{12}$
CH ₃ OH-Oxydation			$< 300^\circ C$		$6,61 \cdot 10^4$

Tab. 2. Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren.

Messung des Reaktionsablaufes bei konstantem Methanolanfangsdruck und variierter Verweilzeit (Strömungsgeschwindigkeit)

a) Methanolzerfall

Abb. 3 zeigt die Druck-Zeitkurven des Zerfalls und ihre logarithmische Darstellung. Sie gehorchen der 1. Ordnung. Es fällt auf, daß bei diesen Messungen mit langsamerer Strömungsgeschwindigkeit über größere Umsätze der Bereich der 1. Ordnung größer ist als bei den in Abb. 1 gezeigten Ordnungsbestimmungen bei sehr hoher Strömungsgeschwindigkeit und kleinen Umsätzen. Nach dem in Abb. 1 dargestellten Ergebnis sollten die beiden oberen Kurven der Abb. 3 der nullten Ordnung gehorchen. Die Abweichungen sind auf folgende Einflüsse zurückzuführen: 1. Volumenvergrößerung während der Reaktion, 2. Längsdiffusion, die bei der sehr dünnen Schicht als erheblich angesehen werden muß, 3. mögliche Kanäle oder dünnere Stellen in der Katalysatorschicht, durch die ein stets gleicher Prozentsatz von Reaktionsgas ohne Reaktionsmöglichkeit vorbeiströmen kann.

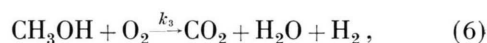
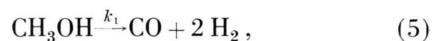
b) Methanoloxydation dunkel

Druck-Zeitkurven bei 300 und 350 °C sind in Abb. 4 wiedergegeben. Dabei sind CO und CO₂ gemessen, CH₃OH berechnet aus der Summe CO + CO₂ und dem Anfangsdruck des Methanols von 93 Torr. Die Kurve des Zwischenstoffs CO zeigt das für einen

solchen typische Maximum, es fällt jedoch auf, daß CO₂ keine Anlaufzeit zeigt, sondern nur eine Delle an der Stelle des Wendepunktes. Aus der CO-Kurve ersieht man, daß die Anwendung der BODENSTEIN-Methode

$$d\text{CO}/dt = 0 \quad (11)$$

nicht erlaubt ist. Die fehlende Anlaufperiode für CO₂ legt nahe, daß CO₂ außer über den Zerfall des Methanols zu CO und dessen anschließende Oxydation noch auf einem zweiten direkten Wege entsteht. Damit ergeben sich folgende Umsatzgleichungen:



Gl. (13) ist nur der Vollständigkeit halber angeschrieben, denn der Verlauf der H₂-Kurven wurde nicht verfolgt. Da nach O₂ ohnehin nullte Ordnung vorliegt, ist sie für das System der übrigen Gleichungen belanglos.

Aus (5), (12) und (6) folgen die Dgln. (14) bis (16), in welche die bei der CO-Oxydation¹ beobachtete CO₂-Hemmung eingeführt ist. Dabei ist angenommen, daß der Zerfall durch CO₂ nicht gehemmt wird. Diese Annahme scheint bewiesen durch die Tatsache, daß das System der Differentialgleichungen keine Konstanten liefert, sobald auch beim Zerfall die Hemmung eingeführt wird.

$$\frac{d\text{CH}_3\text{OH}}{dt} = -k_1 \text{CH}_3\text{OH} - k_3 \frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{CO}_2}, \quad (14)$$

$$\frac{d\text{CO}}{dt} = k_1 \text{CH}_3\text{OH} - k_2 \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}, \quad (15)$$

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = k_2 \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} + k_3 \frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{CO}_2}. \quad (16)$$

Um zu prüfen, ob dieses Gleichungssystem brauchbar ist, werden die Konstanten berechnet. Die Lösung dieses nichtlinearen Systems ist recht schwierig. Aus den umfangreichen Lösungen – die man zweifellos erhalten kann – ist eine Konstantenbestimmung sehr umständlich. Es ist daher einfacher, die Konstanten direkt aus obigen Gleichungen zu bestimmen, indem man die erforderlichen Werte aus der Zeichnung der Kurven entnimmt. Man beachte, daß Gl. (15) ein Grenzfall von

$$\frac{d\text{CO}}{dt} = k_1 \text{CH}_3\text{OH} - k_2' \frac{\text{CO}}{1 + b \text{CO}_2} \quad (17)$$

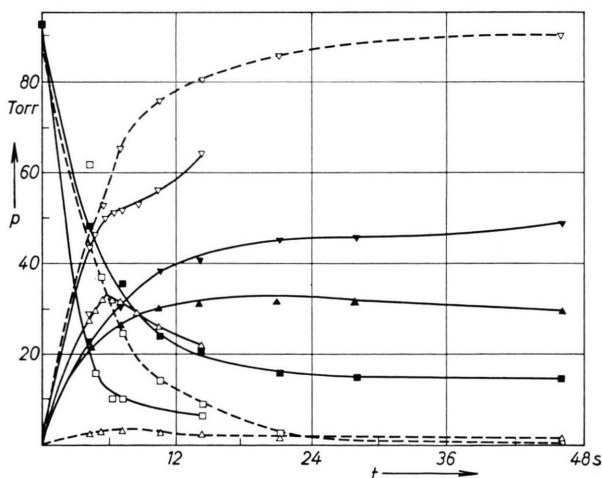


Abb. 4. Methanoloxydation. Druck-Zeitkurven für CH₃OH: ■, □, ▢; CO: ▲, △, ▴; CO₂: ●, ▽, ∇. — — — — —: 300 °C dunkel; — — — — —: 350 °C dunkel; — — — — —: 250 °C Licht.

ist (b = Adsorptionskoeffizient des CO_2). Für $t = 0$, $\text{CO} = \text{CO}_2 = 0$ und $\text{CH}_3\text{OH} = 93$ sollte das zweite Glied von Gl. (15) Null werden,

$$d\text{CO}/dt = k_1 \cdot 93 \quad (18)$$

sein und k_1 aus der Anfangssteigung der CO-Kurve bestimmt werden können. Zur Zeit des Maximums der CO-Kurve ist

$$\left(\frac{d\text{CO}}{dt}\right)_{\max} = k_1 (\text{CH}_3\text{OH})_{\max} - k_2 \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}\right)_{\max} = 0, \quad (19)$$

woraus sich k_2 ergibt. k_3 folgt dann aus Gl. (16). Es schwankt maximal um etwa 10%. Mit k_2 wird nach Gl. (15) k_1 über den ganzen Umsatz zur Probe erneut berechnet ($d\text{CO}/dt$ aus Tangenten an die CO-Kurven, die Partialdrucke von CO, CO_2 und CH_3OH aus den entsprechenden Partialdruckkurven). Die so gewonnenen k_1 -Werte streuen um rund 5% und liefern einen Mittelwert, der nur um 1,2% von dem ursprünglich berechneten k_1 abweicht, womit die Brauchbarkeit der Konstanten gezeigt ist.

Rechnungen ohne oder mit anderer CO_2 -Hemmung oder ohne die Reaktion (6) ergeben völlig unbrauchbare „Konstanten“ mit einem Gang über Zehnerpotenzen.

Für die Kurven der Abb. 4 ergeben sich folgende Werte:

	k_1 in s^{-1}	k_2 in $\text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$	k_3 in $\text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$	t_{\max} in s
300 °C	0,097	2,2	0,56	22,5
350 °C	0,108	1,94	2,5	5,64

Die Messungen sind an verschiedenen ZnO-Chargen ausgeführt, und das ist der Grund dafür, daß k_2 – natürlich auch k_1 und k_3 – bei 350 °C vergleichsweise zu klein ist. Das Torr in der Einheit von k_2 und k_3 kommt aus der Hemmung, die den Konstanten die sonst bei der nullten Ordnung erwartete Dimension gibt.

c) Methanoloxydation im Licht bei 250 °C

Zum Unterschied von der später zu behandelnden Messung bei 170 °C tritt hier kein Methylformiat mehr auf. Man erhält ein sehr niedriges CO-Maximum, das auf den nur kleinen Anteil des Zerfalls deutet, und dementsprechend eine CO_2 -Kurve, deren Delle nur noch andeutungsweise vorhanden ist (Abb. 4, gestrichelte Kurven). Aus den gleichen Umsatzgleichungen (5), (12), (6) wie bei der Dunkelreaktion folgen die Differentialgleichungen

$$\frac{d\text{CH}_3\text{OH}}{dt} = - (k_1 + k_3) \text{CH}_3\text{OH}, \quad (20)$$

$$\frac{d\text{CO}}{dt} = k_1 \text{CH}_3\text{OH} - k_2 \text{CO}, \quad (21)$$

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = k_2 \text{CO} + k_3 \text{CH}_3\text{OH}. \quad (22)$$

Wie bei der CO-Oxydation¹ gefunden wurde, beseitigt Licht die CO_2 -Hemmung. Die Lösungen sind:

$$\text{CH}_3\text{OH} = (\text{CH}_3\text{OH})_0 e^{-(k_1 + k_3) t}, \quad (23)$$

$$\text{CO} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} (\text{CH}_3\text{OH})_0 (e^{-k_2 t} - e^{-(k_1 + k_3) t}), \quad (24)$$

$$\text{CO}_2 = (\text{CH}_3\text{OH})_0 \left(\frac{k_2 - k_3}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1 + k_3) t} - \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2 t} + 1 \right). \quad (25)$$

Gl. (23) liefert in logarithmischer Darstellung den Wert für $k_1 + k_3$. Aus der Anfangssteigung der CO_2 -Kurve berechnet sich nach Gl. (22) k_3 . Ebenso ergibt sich k_1 aus der Anfangssteigung der CO-Kurve. Die Summe der so gewonnenen Werte weicht von dem ursprünglich bestimmten $k_1 + k_3$ um 6% ab. k_2 ergibt sich am einfachsten aus dem Maximum der CO-Kurve, dessen Werte in Gl. (21) eingesetzt werden. Da die Bestimmung von k_1 und k_3 aus den Anfangssteigungen recht unsicher ist, werden zur Probe mit dem aus ihnen gewonnenen k_2 nach Gl. (21) k_1 und nach Gl. (22) k_3 über den ganzen Kurvenverlauf erneut berechnet, wobei wieder alle erforderlichen Werte aus der Zeichnung (Abb. 4) entnommen werden. Das aus den um 10% schwankenden Werten gemittelte k_3 weicht um 3% vom ursprünglich berechneten ab, die Schwankungen von k_1 sind etwas größer. Die so berechneten Konstanten sind:

k_1 [s^{-1}]	k_2 [s^{-1}]	k_3 [s^{-1}]	t_{\max} [s]
0,01	0,13	0,14	6,96

Ein direkter Vergleich dieser Konstanten mit den entsprechenden der Dunkelreaktion ist nicht sinnvoll. Da im Dunkeln die Hemmung durch CO_2 erfolgt, steckt in den Konstanten der Dunkelreaktion dessen Adsorptionskoeffizient b_{CO_2} an ZnO. Da sehr wahrscheinlich $b_{\text{CO}_2} < 1 \text{ Torr}^{-1}$ ist, findet man für die Konstanten k_2 und k_3 der Dunkelreaktion größere Werte als bei der Lichtreaktion.

d) Methanoloxydation im Licht bei 170 °C

Messungen im Gebiet unter 160 °C, wo als einziges C-Produkt Methylformiat auftritt, sind wenig aufschlußreich im Hinblick auf einen Mechanismus,

und ihre kinetische Behandlung erscheint nicht sinnvoll, zumal maximal nur 2% Umsatz erreicht werden.

Eine Messung bei 170 °C, dem Übergangsbereich zu CO und CO₂, zeigt Abb. 5 mit verschiedenen Maßstäben der Druckachse. Sie ist aus zwei aufeinanderfolgenden Messungen hervorgegangen, da es nicht möglich war, alle vier Partialdrücke auf einmal

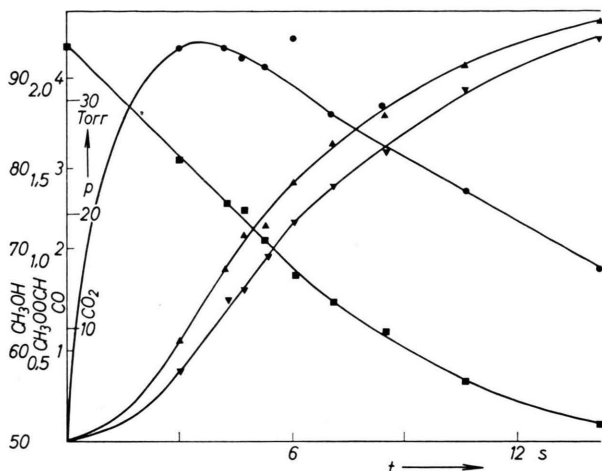
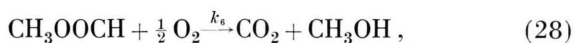


Abb. 5. Methanoloxydation im Licht bei 170 °C. Druck-Zeitkurven für CH₃OH: ■, CO: ▲, CO₂: ▼, CH₃OOCH: ●.

zu messen. Zunächst wurden die CO- und CO₂-Drücke gemessen, danach die Methylformiat- und Methanol-Drücke. Man erkennt, daß Methylformiat die Rolle eines Zwischenstoffes spielt, die CO- und CO₂-Kurven zeigen deutlich die Induktionsperiode und den Wendepunkt. Ein Vergleich der CO- und CO₂-Partialdrücke lehrt, daß CO und CO₂ stets im gleichen Verhältnis auftreten. Damit werden folgende Umsatzgleichungen nahegelegt:



aus denen sich folgende Differentialgleichungen ergeben:

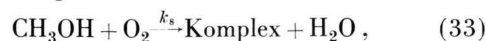
$$d\text{CH}_3\text{OH}/dt = -k_4 \text{CH}_3\text{OH} + (k_5 + k_6) \text{CH}_3\text{OOCH}, \quad (29)$$

$$d\text{CH}_3\text{OOCH}/dt = k_4 \text{CH}_3\text{OH} - (k_5 + k_6) \text{CH}_3\text{OOCH}, \quad (30)$$

$$d\text{CO}/dt = k_5 \text{CH}_3\text{OOCH}, \quad (31)$$

$$d\text{CO}_2/dt = k_6 \text{CH}_3\text{OOCH}. \quad (32)$$

Da nicht anzunehmen ist, daß zwei Methanolmolekeln zugleich am Ort einer adsorbierten O₂-Molekel zusammenstoßen, soll Reaktion (26) in zwei Stufen stattfindend gedacht werden:



Auf das vermutliche Aussehen des „Komplex“ genannten Zwischenstoffes wird in der Diskussion eingegangen werden. Auf den Komplex wird die BODENSTEIN-Methode angewandt.

$$\frac{d\text{Komplex}}{dt} = k_8 \text{CH}_3\text{OH} - k_9 \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{Komplex} = 0 \quad (35)$$

$$\text{Komplex} = k_8/k_9. \quad (36)$$

Damit folgt

$$\left(\frac{d\text{CH}_3\text{OOCH}}{dt} \right)_{(26)} = k_9 \frac{k_8}{k_9} \text{CH}_3\text{OH} = k_8 \text{CH}_3\text{OH}. \quad (37)$$

Der Index (26) soll andeuten, daß Gl. (37) sich nur auf die Veränderung im Methylformiatpartialdruck nach Gl. (26) bezieht. k_8 ist das k_4 von Gl. (26).

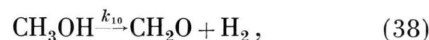
Die Bestimmung der Konstanten ist auch hier aus den Differentialgleichungen am einfachsten.

k_4	k_5	k_6	t_{\max}
0,043 s ⁻¹	0,20 s ⁻¹	1,35 s ⁻¹	3,3 s

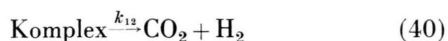
Daß das nach (27) entstehende CO nicht weiteroxydiert wird, scheint verwunderlich, da die CO-Oxydation im Licht bei 50 °C beginnt¹. Dort wurden jedoch etwa 380 bis 400 Torr CO angeboten, während hier maximal 4 Torr auftreten. Versuche, diese Reaktion in das Gleichungssystem einzuführen, ergaben keine Konstanten.

Zusammenfassung der kinetischen Ergebnisse

Im Licht wird aus Methanol bei tiefer Temperatur, ab 70 °C, nur Methylformiat gebildet [Gl. (26), (33), (34)]. Mit steigender Temperatur, etwa ab 160 °C, beginnt Methylformiat wieder zu zerfallen und oxydiert zu werden, wobei gleichzeitig CO und CO₂ entstehen [Gl. (27) u. (28)]. Etwa bei 175 bis 180 °C beginnt die Oxydation des so gebildeten CO [Gl. (12)]. Während oberhalb 200 °C Methylformiat überhaupt nicht mehr auftritt, beginnt jetzt der Zerfall des Methanols [Gl. (5)]. Ob er in einer einzigen Stufe vor sich geht oder aber als Folge von



ist auf Grund der Kinetik nicht zu entscheiden. Im Gaschromatographen erschien nur ein einziges Mal, bei sehr hohem Methanolanfangsdruck, eine kleine Zacke, die nach Vergleich mit den Chromatogrammen von Formalinlösung Formaldehyd sein könnte (vgl. Diskussion). Das parallel zu CO entstehende CO₂ wird jetzt durch die Reaktion



erklärt, die mit (33) zu (6) zusammengefaßt werden kann. Im Dunkeln sind nur die Reaktionen (5), (12) und (6) möglich.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß zumindest bei allen durch Messung faßbaren Zwischenprodukten die Molekeln einmal völlig vom Kontakt desorbiert und zur Weiterreaktion wieder adsorbiert bzw. insgesamt zweimal aufgeprallt sein müssen, da sonst die beobachteten Kurven nicht auftreten könnten.

Das kinetische Ergebnis der Parallelreaktionen wird gestützt durch den Knick im $\log k - 1/T$ -Diagramm bei der Lichtreaktion (Abb. 2, Messung mit ∇), der nach HINSHELWOOD⁴ sowie NORRISH und RIDEAL⁵ auf Parallelreaktionen schließen läßt. Bei der Dunkelreaktion wurde er nicht gefunden, d. h. im Dunkeln kann nie eine so tiefe Reaktionstemperatur erreicht werden, daß die Reaktion mit der kleineren Aktivierungsenergie — das wäre hier die direkte Oxydation zu CO₂ — vorherrscht.

Diskussion

Es wurde gezeigt, daß das Licht, abgesehen von der Bildung des Methylformiats, nicht neue Reaktionen schafft, sondern nur die Aktivierungsenergien verringert und so die Reaktionsgeschwindigkeit steigert.

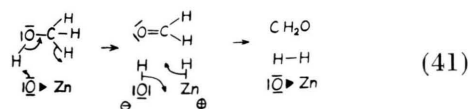
Die Deutung der Reaktionen soll mit Hilfe der chemischen Bindungstheorie versucht und angedeutet werden.

Wie in der Arbeit über die CO-Oxydation¹ auseinandergesetzt wurde, wird die ZnO-Bindung durch Lichteinstrahlung angeregt, in der Art, daß die Bindungselektronen, die sich normalerweise etwas näher

am Sauerstoff aufhalten — wir wollen diese Bindung mit $\text{Zn} \blacktriangleleft \ddot{\text{O}}$ kennzeichnen — zum Zn hin verschoben werden. Diesen angeregten Bindungszustand wollen wir mit $\text{Zn} \blacktriangleright \ddot{\text{O}}$ kennzeichnen⁶.

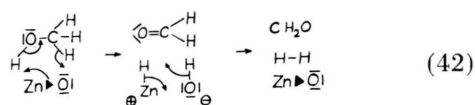
Methanolzerfall

Den aus sterischen Gesichtspunkten und Versuchen an verschiedenen Oxiden wechselnder Elektronegativitätsdifferenz gefolgerten Überlegungen EUCKENS^{7,8} und WICKES⁹ zur Alkoholdehydrierung folgend, kann man sich den Zerfall auf folgende Weise vorstellen:



Dabei wäre die Bindungsbeziehung in den Übergangsstrukturen zwischen den beiden O eine kationische Wasserstoffbrücke wie in Wasser, zwischen Zn und C eine anionische Brücke wie in den Hydriden. Es handelt sich um eine β -Eliminierung, wie sie von NOLLER^{10,11} untersucht und formuliert wurde. (Über das Schicksal des so entstandenen Formaldehyds vgl. weiter unten.)

Nach diesem Mechanismus sollte der Zerfall durch Lichteinstrahlung erschwert werden, da Zn dann weniger kationoid, O des ZnO weniger anionoid wirkt, die Bildung der H-Brücken somit erschwert wird. Da Licht jedoch die Aktivierungsenergie vermindert, scheint uns trotz großer Bedenken der folgende Mechanismus im Licht nicht ausgeschlossen zu sein:



Es wird also angenommen, daß Zink hier anionoid wirkt, so daß sich eine kationische H-Brücke zwischen O und Zn bildet. Sauerstoff im ZnO soll dagegen hier kationoid wirken, so daß die H-Brücke zwischen O und C hier hydridisch wäre. (Vgl. die CO-Oxydation im Licht¹).

⁴ C. N. HINSHELWOOD, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, 66 ff. Clarendon Press, Oxford 1933.

⁵ R. G. W. NORRISH u. E. K. RIDEAL, J. Chem. Soc. **123**, 696 [1923].

⁶ Im Gegensatz zu den Formulierungen in der CO-Arbeit¹ wollen wir in dieser Arbeit die — dem tatsächlichen Bild gar nicht entsprechenden — Formalladungen weglassen.

⁷ A. EUCKEN, Naturwiss. **36**, 48 [1949].

⁸ A. EUCKEN, Z. Phys. Chem. **196**, 40 [1950].

⁹ E. WICKE, Z. Elektrochem. **53**, 279 [1949].

¹⁰ H. NOLLER u. K. OSTERMEIER, Z. Elektrochem. **60**, 921 [1956].

¹¹ H. NOLLER u. K. OSTERMEIER, Z. Elektrochem. **63**, 191 [1959].

Neben den elektronischen Überlegungen liefert auch die Betrachtung der sterischen Verhältnisse ein Argument für die Begünstigung der Reaktion im Licht. In Abb. 6 sind die Abstände und Winkel des

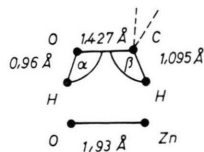


Abb. 6. Bindungslängen und Winkel. $\alpha = 104,5^\circ$, $\beta = 109,3^\circ$.

geometrischen Ausgangszustandes vor der Bildung des Übergangszustandes dargestellt (Zn – O-Abstand nach PAULING¹²). Die auftretenden H-Brücken sind geknickt. H-Brücken sind aber cet. par. um so stabiler, je weniger sie aus der gestreckten Lage abgewinkelt sind. Bei der Bestrahlung wird wegen der Bindungslockerung der Zn – O-Abstand größer. Damit kommen die H-Brücken bei Lichteinstrahlung ihrer idealen gestreckten Lage etwas näher als bei der Dunkelreaktion.

Der nach Gln. (14) und (42) entstehende Formaldehyd könnte am ZnO nach einer α -Eliminierung zu den beobachteten Endprodukten CO und H₂ zerfallen. Aus der wegen sterischer und Gründen der Elektro negativität erschwerten Bildung des Übergangszustandes der α -Eliminierung würde folgen, daß der Zerfall des Formaldehyds am ZnO eine höhere Aktivierungsenergie erfordert als der Primärzerfall des Methanols. Messungen von DOHSE¹³ ergaben 22,5 kcal/mol für den Methanolzerfall zu Aldehyd und 35 kcal/mol für den Formaldehydzerfall. MENOLD¹⁴ fand bei seinen Messungen zum Einfluß der Dotierung auf die Aktivierungsenergie des Methanolzerfalls an ZnO für undotiertes ZnO 44 kcal/mol, für Li-dotiertes 24,5 kcal/mol und für Ga-dotiertes 41 kcal/mol als Aktivierungsenergien. Auch er hält den Aldehydzerfall für die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion und schreibt ihr die gemessenen Aktivierungsenergien zu. Am Li-dotierten ZnO ist nach seinen Messungen der Aldehydzerfall so erschwert, daß Aldehyd als Produkt gefaßt werden kann. Deshalb schreibt MENOLD den dort gemessenen Wert von 24,5 kcal/mol dem Primärzerfall des Methanols zu.

Die von uns gemessenen Aktivierungsenergien von 41 und 35 kcal/mol (Tab. 2) wären also der zweiten Stufe, dem Aldehydzerfall, zuzuordnen.

Wenn Formaldehyd langsamer zerfällt als Methanol, müßte er als Zwischenprodukt im Gaschromatographen auftreten. Da dies nicht der Fall war – von dem erwähnten einzigen, ungesicherten Falle abgesehen – müssen wir folgern, daß Formaldehyd sofort während oder unmittelbar nach seiner Entstehung homogen oder an den Wänden zu CO und H₂ zerfällt.

Nach einer Arbeit von CALVERT und STEACIE¹⁵ zerfällt Formaldehyd bei 150 bis 350 °C thermisch vornehmlich nach



Oberhalb 300 °C tritt auch H₂ als Zerfallsprodukt auf. Aus der niedrigen Aktivierungsenergie von etwa 14 kcal/mol schließen die Autoren auf eine Wandreaktion. Im UV-Licht von 3130 Å finden sie eine wesentlich raschere Photolyse zu CO und H₂.

Bei unseren recht langsamen Strömungsgeschwindigkeiten (ca. 1,2 bis 12 ml/min – das Volumen des Reaktors unterhalb der Fritte ist ca. 40 ml) scheint die Annahme des Aldehydzerfalls an den Quarzwänden und der ca. 2 mm dicken Quarzfritte, die der Aldehyd durchlaufen muß, gerechtfertigt. (Bei der Prüfung auf Wandreaktionen trat natürlich keine Reaktion ein, da Methanol nicht zerfällt und Aldehyd nicht angeboten wurde.) Der Zerfall des Aldehyds nach (43) trägt übrigens auch dazu bei, daß bei den Messungen der Abb. 3 nicht die nullte Ordnung auftritt.

Die von uns gemessenen Aktivierungsenergien (Tab. 2, Abb. 2) sind also dem Primärzerfall des Methanols zuzuordnen. MENOLDS Ergebnisse lassen sich auch auf diese Weise deuten. Im Falle langsamer Primärreaktion (44 und 41 kcal/mol) tritt wie bei uns kein Aldehyd im Abgas auf, im Falle rascherer Primärreaktion (24,5 kcal/mol) kann er bei den Produkten gefunden werden.

Eine Erklärung für die Abnahme der Aktivierungsenergien nach beiden Richtungen der Dotierung bei MENOLDS Messungen wird vielleicht in der gleichen Richtung, dem Umklappen des Mechanismus, zu suchen sein, wie für die Lichtreaktion angedeutet.

¹² L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 765 [1927].

¹³ H. DOHSE, Z. Phys. Chem. B **8**, 159 [1930].

¹⁴ R. MENOLD, Chem. Ing. Techn. **32**, 801 [1960].

¹⁵ J. G. CALVERT u. E. W. R. STEACIE, J. Chem. Phys. **19**, 176 [1951].

Die Desorption des Sauerstoffs im Licht führt auch hier wie bei der CO-Oxydation¹ zur Verminderung der Zahl der aktiven Zentren in der Oberfläche, d. h. nebeneinander liegender O und Zn und so zur Abnahme des Häufigkeitsfaktors.

In diesen Mechanismen wird allgemein für das Proton eine große Beweglichkeit angenommen. In diesem Zusammenhang sind Arbeiten von ZIMMERMANN¹⁶ und ZUNDEL^{17, 18} interessant, die aus IR-spektroskopischen Untersuchungen für Protonen in Hydratationskomplexen und H-Brücken eine große Beweglichkeit durch Tunnelleffekt fordern. EISCHENS und PLISKIN¹⁹ haben durch IR-Untersuchungen die Adsorption von H₂ als Zn-H und O-H nachgewiesen, die in (41) und (42) formuliert und auch bei den Oxydationsreaktionen anzunehmen ist.

Methanoloxydation

Als einleitenden Schritt der Methanoloxydation im Dunkeln stellen wir uns eine Substitution am C-Atom des Methanols vor, wobei ein O²⁻ der ZnO-Oberfläche als Anionoid wirkt und die OH-Gruppe des Methanols substituiert. Das als Endprodukt der Reaktion entstehende CO₂ bleibt, wie bei der CO-Oxydation gefunden wurde¹, als CO₃²⁻ adsorbiert und hemmt die weitere Oxydation.

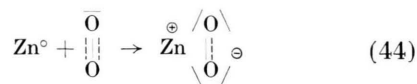
Der Zerfall wird durch die CO₃²⁻-Ionen jedoch nicht gehemmt, da ein Sauerstoff der CO₃²⁻-Gruppe wohl ebensogut die H-Brücke bilden kann, die zur β -Eliminierung notwendig ist.

Durch die Verschiebung der Bindungselektronen unter Lichteinstrahlung ist der Sauerstoff nicht mehr genügend anionoid, um am Methanol eine Substitution einleiten zu können. Wie bei der CO-Oxydation festgestellt wurde, kann er nicht einmal mehr das kationoide Zentrum des CO₂ angreifen¹; aus diesem Grunde verschwindet ja im Licht die Hemmung durch CO₂-Adsorption.

Wir nehmen daher an, daß im Licht ein anderes Teilchen bei der Substitution als Anionoid wirkt. Dieses Teilchen kann nicht O⁻ sein, da dann als Folge

der Substitution eine formaldehydähnliche Atom-anordnung entstehen sollte, die bei der schwachen Bindung des O an Zn sofort und leicht desorbieren und nach CALVERT und STEACIE¹⁵ zu CO und H₂ zerfallen sollte. Es wäre also keine Vorstufe zur Bildung von Methylformiat vorhanden.

Es scheint uns daher wahrscheinlich, daß es im Licht an der ZnO-Oberfläche zur Bildung des Hyperoxids kommt:



(Struktur nach PAULING²⁰). Dieses Teilchen soll am Methanol eine nukleophile Substitution ausführen. Dabei entsteht keine formaldehydähnliche Atom-anordnung, sondern eine Art Peraldehyd oder Peroxid. Diese Atomanordnung wurde im kinetischen Abschnitt mit „Komplex“ bezeichnet. Durch Weiterreaktion mit Methanol, eventuell unter Umlagerung zu Ameisensäure, kann Methylformiat entstehen, durch Desorption unter Umlagerung bei höherer Temperatur CO₂. Die gemessene Aktivierungsenergie von 15 kcal/mol im Licht sollte dem ersten Schritt, dem nukleophilen Angriff von Hyperoxid auf Methanol, zukommen.

Die Annahme von adsorbierten O₂⁻-Hyperoxid-ionen im Licht nach Gl. (44) wird durch eine Mitteilung von FUJITA und KWAN²¹ gestützt, die aus gegenläufigen Druckänderungen bei Adsorptionsversuchen und den Austauschversuchen WINTERS²² mit markiertem O₂ schließen, daß bei nicht zu hoher Temperatur (150 bis 200 °C) der als O₂⁻-adsorbierte Sauerstoff im Licht desorbiert, aber bei weiterer Belichtung wieder als O₂⁻ adsorbiert wird. Damit würde auch die bei STONES²³ Versuchen der Desorption folgende Readsorption erklärt werden können. WINTER²⁴ selbst formuliert auch ein O₂⁻, allerdings als instabilen Zwischenzustand der Sauerstoffadsorption. Die Annahme von O₂⁻ erscheint auch deshalb plausibel, weil dann der Zn-Orbital nur zur Hälfte leer wird, der vermehrten Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elek-

¹⁶ H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem. **65**, 821 [1961].

¹⁷ G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Elektrochem. **66**, 129 [1962].

¹⁸ G. ZUNDEL u. G.-M. SCHWAB, J. Phys. Chem. **67**, 771 [1963].

¹⁹ R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN u. M. J. D. LOW, J. Catalysis **1**, 180 [1962].

²⁰ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 329, 330 u. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3225 [1931].

²¹ Y. FUJITA u. T. KWAN, Bull. Chem. Soc., Japan **31**, 379 [1958].

²² E. R. S. WINTER, J. Chem. Soc. **1954**, 1522.

²³ F. ROMERO-ROSSI u. F. S. STONE, Actes II-ième Congrès International de Catalyse, Paris 1960, S. 1481.

²⁴ E. R. S. WINTER, Adv. Catalysis **10**, 196 [1958].

tronen im Zn-Orbital also Rechnung getragen wird. Auch der Befund von KOKES²⁵ und BARRY²⁶ kann so gedeutet werden. Nach STONE²⁷ allerdings ist die Tatsache des O¹⁸-Austausches am ZnO auch bei 25 °C nicht mit O₂⁻, sondern mit O⁻ zu deuten. Die Bildung von H₂O₂ an bestrahltem ZnO in Wasser²⁸ spricht jedoch ebenfalls für das Auftreten von O₂⁻.

²⁵ R. J. KOKES, J. Phys. Chem. **66**, 99 [1962].

²⁶ T. I. BARRY, Actes II-ième Congrès International de Catalyse, Paris 1960, S. 1449.

Wir danken der Zinkweiß-Forschungsgesellschaft, Oberhausen, für die Überlassung des ZnO, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Geld- und Sachbeihilfen. 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.

²⁷ F. S. STONE, Adv. Catalysis **13**, 1 [1959].

²⁸ E. BAUR u. C. NEUWEILER, Helv. Chim. Acta **10**, 901 [1927].

Photokapazitiver Effekt und Lumineszenz unter IR-Bestrahlung

Von FRANK MATOSSI und DIETER SIEBERT

Professur für Physikalische Chemie, Universität Freiburg i. Br., und
Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **19 a**, 454–458 [1964]; eingegangen am 16. Januar 1964)

The photocapacitive effect (change of dielectric constant and loss angle by uv-radiation) is modified by additional infrared radiation either during or after uv excitation. This is investigated in some detail for a phosphor with photodielectric effect where the capacitance change is essentially due to polarization of filled traps. There are indications for the influence of reversible occupation changes among traps. Results with a phosphor whose capacitance change is due to conduction electrons are not yet conclusive with respect to a detailed energy band model; they show, however, that both conduction band and valence band participate in the processes.

Wird ein Phosphor durch UV zur Lumineszenz angeregt, so ändert sich seine Kapazität (photokapazitiver Effekt). Sowohl der photokapazitive Effekt als auch die Lumineszenz können durch kurzwellige IR-Bestrahlung modifiziert werden, die zusätzlich zur anregenden UV-Bestrahlung oder nach deren Abschalten auf den Phosphor einfällt. Messungen dieser Art liegen schon vor¹. Die Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, unterscheiden sich von diesen einmal durch eine eingehende Berücksichtigung der Abhängigkeit der Erscheinungen von der IR-Wellenlänge und dadurch, daß neben Phosphoren mit ausgesprochenem Photoleitungseffekt ein solcher mit photodielektrischem Effekt untersucht wurde. Dabei verstehen wir unter Photoleitungseffekt einen photokapazitiven Effekt, der auf dem Einfluß von Leitungselektronen auf die Kapazität beruht, unter photodielektrischem Effekt einen solchen, der auf die Polarisation von Haftstellen zurückzuführen ist². In dieser Arbeit soll im wesentlichen nur der

IR-Einfluß auf den photodielektrischen Effekt eingehender diskutiert werden. Für einen Phosphor mit Photoleitungseffekt sollen nur einige charakteristische Ergebnisse mitgeteilt werden, deren genauere Diskussion aber erst im Zusammenhang mit noch nicht abgeschlossenen Photolumineszenz-Untersuchungen erfolgen kann.

Experimentelles

Die Methode zur Messung der Änderungen von Kapazität und Verlustwinkel bei Bestrahlung ist anderswärts beschrieben². Hier ist nur nachzutragen, daß die IR-Bestrahlung im Bereich von 0,7 bis 1,5 μ mittels 16 Interferenz- und anderen Filtern in Wellenlängenabständen von etwa 50 nm aus einer 8 V-50 W-Kleinprojektionslampe ausgefiltert wurde, wobei die Bestrahlungsintensität etwa 6 mW/cm² betrug. Auch größere Spektralbereiche mit etwa 240 mW/cm² wurden für qualitative Messungen benutzt (ausgefiltert durch 3 mm RG 10 oder UG 8 Schott-Filter). Die UV-Anregung erfolgte bei 365 nm oder 435 nm mit einer maximalen Bestrahlungsintensität $I_{\max} = 15$ mW/cm².

¹ H. KALLMANN, B. KRAMER u. A. PERLMUTTER, Phys. Rev. **99**, 391 [1955]. — H. KALLMANN, B. KRAMER u. P. MARK, Phys. Rev. **109**, 721 [1958]. — B. KRAMER u. A. TURNER, J. Electrochem. Soc. **110**, 366 [1963].

² D. SIEBERT u. F. MATOSSI, Phys. kondens. Materie (im Druck).