

## Infrarotspektren von Adsorptionskomplexen des Kohlenmonoxids auf Magnesiumoxid

H. KÖLBEL, M. RALEK und P. JÍRŮ \*

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **25 a**, 670—675 [1970]; eingegangen am 26. Februar 1970)

Bei der Wechselwirkung des Kohlenmonoxids mit Magnesiumoxid ist selbst bei niedrigen Temperaturen der Ablauf der Boudouard-Reaktion unter Bildung von Kohlendioxid und elementarem Kohlenstoff zu beobachten.

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden an der Oberfläche des Magnesiumoxids adsorbiert, wobei sich verschiedene Karbonatkomplexe ausbilden, die sich in ihrer Stabilität unterscheiden.

Bikarbonatkomplexe entstehen durch eine Wechselwirkung zwischen Kohlendioxid und OH-Gruppen auf dem Magnesiumoxid.

Als stabilster Komplex erwies sich der Monodentatkarbonat-Komplex.

Bei Anwesenheit von Wasserstoff im System erfolgt eine Hydrierung des Kohlenmonoxids zu an der Oberfläche des MgO gebundenen Kohlenwasserstoffkomplexen.

In verschiedenen Arbeiten<sup>1—3</sup> wurde die Bildung von Adsorptionskomplexen des Kohlenmonoxids und Kohlendioxids auf Aluminiumoxid-Oberflächen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Adsorption des Kohlenmonoxids bei Zimmertemperatur eine Haupt-Absorptionsbande bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  liefert, die einer schwach gebundenen Form des Kohlenmonoxids entspricht und weiterhin zwei zusätzliche Banden bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  und  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Mit steigender Temperatur entwickeln sich neue Banden bei 1620, 1590, 1380 und  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Diese neuen Banden entsprechen verschiedenen Karbonatkomplexen auf der Oberfläche. Ihre Entstehung wird durch die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid und dessen Adsorption erklärt<sup>1</sup>.

Die Bildung verschiedener Karbonatkomplexe dieser Art, deren Absorptionsbanden im Frequenzbereich  $1700—800\text{ cm}^{-1}$  liegen, wurde auch bei der Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid an ZnO (s. Anm. <sup>4—6</sup>), NiO (s. Anm. <sup>7, 8</sup>), NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Anm. <sup>9</sup>), Ni/SiO<sub>2</sub> (s. Anm. <sup>9</sup>), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Anm. <sup>1</sup>) und TiO<sub>2</sub> (s. Anm. <sup>10</sup>) beobachtet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. KÖLBEL, Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

\* Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften Prag, Gast am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

<sup>1</sup> L. H. LITTLE u. C. H. AMBERG, Can. J. Chem. **40**, 1997 [1962].

<sup>2</sup> N. D. PARKYNS, Proceedings of the Third Intern. Congress on Catalysis, North-Holland, Amsterdam 1965, p. 914.

<sup>3</sup> J. B. PERI, J. Phys. Chem. **70**, 3168 [1966].

<sup>4</sup> S. MATSUSHITA u. T. TANAKA, J. Chem. Phys. **36**, 665 [1962].

In jüngster Zeit wurde den Metall-Magnesiumoxid-Mischkatalysatoren, die durch Zersetzung der entsprechenden Mischformate bzw. Mischoxalate hergestellt wurden, große Aufmerksamkeit gewidmet. Beim Studium der Oberflächenkomplexe, welche durch die Adsorption des Kohlenmonoxids auf diesem Mischkatalysator entstehen, interessierten wir uns auch für die Komplexe, welche durch Wechselwirkung des Kohlenmonoxids mit dem reinen Magnesiumoxid entstehen.

Das Ziel unserer Arbeit war festzustellen, welche der an dem Mischkatalysator beobachteten Absorptionsbanden dem Trägermaterial (MgO) zugeordnet werden müssen. Damit sollten solche Wechselwirkungen erfaßt werden, die nur auf dem Mischkatalysator ablaufen können.

### Experimentelles

Die Infrarotspektren wurden im Frequenzbereich  $4000—700\text{ cm}^{-1}$  mit dem Doppelstrahl-Spektrometer IR 12 der Fa. Beckmann gemessen. Mittels einer Kammlinse im Referenzstrahl konnte ein optischer

<sup>5</sup> J. H. TAYLOR u. C. H. AMBERG, Can. J. Chem. **39**, 535 [1961].

<sup>6</sup> C. H. AMBERG u. D. A. SEANOR, Proceedings of the Third Intern. Congress on Catalysis, North-Holland, Amsterdam 1965, p. 450.

<sup>7</sup> R. P. EISCHENS u. W. A. PLISKIN, Advances on Catalysis, Vol. IX, p. 662, Academic Press Inc., New York 1957.

<sup>8</sup> M. COURTOIS u. S. J. TEICHNER, J. Catalysis **1**, 121 [1961].

<sup>9</sup> C. E. O'NEILL u. D. J. C. YATES, Spectrochim. Acta **17**, 953 [1961].

<sup>10</sup> D. J. C. YATES, J. Phys. Chem. **65**, 746 [1961].



Abgleich durchgeführt werden. Im Frequenzbereich  $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  betrug das Auflösungsvermögen ca.  $15 \text{ cm}^{-1}$ , im Bereich unterhalb  $3000 \text{ cm}^{-1}$  dagegen war es besser als  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Magnesiumoxid wurde durch Zersetzung von Magnesiumoxalat hergestellt. Dazu wurde letzteres 24 h im Luftstrom auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt. Aus dem pulverförmigen Material wurden kleine Plättchen gepreßt (100 at), die bei der Abmessung von  $3 \times 1 \text{ cm}$  rund 55 mg der Substanz enthielten. Diese Plättchen wurden aktiviert, indem sie in einer IR-Küvette 72 h im Wasserstoffstrom auf einer Temperatur von  $410^\circ\text{C}$  gehalten wurden. Der Wasserstoff wurde durch ein Palladiumventil gereinigt. Die Aktivierung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt, wie sie sich bei der Reduktion der Fe/MgO-Mischkatalysatoren als notwendig erwiesen hatte.<sup>11</sup>

Im Grundspektrum des in dieser Weise aktivierten Magnesiumoxids wurden Absorptionsbanden gefunden, deren Frequenz in einem Bereich lag, welcher Literaturangaben nach zu Karbonatkomplexen auf der Oberfläche gehört. Aus diesem Grunde haben wir auch die Änderungen des Grundspektrums in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur verfolgt und weiterhin Vergleichsmessungen mit einer Probe des Magnesiumoxids durchgeführt, welche bei  $410^\circ\text{C}$  bzw.  $760^\circ\text{C}$  im Vakuum aktiviert wurde.

Als Gase wurden Kohlenmonoxid (Fa. Airco, USA; Reagent Grade), Wasserstoff (Fa. Messer, Griesheim) und Deuterium (Fa. Messer, Griesheim) eingesetzt.

Die Messung der Infrarotspektren der Adsorptionskomplexe wurde an zwei Magnesiumoxidplättchen durchgeführt, welche im Wasserstoffstrom aktiviert worden waren. Bei der Probe MgO I wurde nach der Aktivierung die Gasphase bei Zimmertemperatur 30 min lang abgepumpt. Die zweite Probe MgO II wurde nach der Aktivierung die gleiche Zeit bei einer auf  $410^\circ\text{C}$  erhöhten Temperatur evakuiert. Nach dem Evakuieren der beiden Proben wurde das Grundspektrum gemessen und darauf Kohlenmonoxid bis zu einem Druck von 120 Torr in die Küvette gegeben. Die IR-Spektren wurden bei der Probe MgO I nach 1 h und bei der Probe MgO II nach 60 h gemessen. Danach wurde das Gas bei Zimmertemperatur 30 min lang abgepumpt und wiederum die Spektren aufgenommen. Die Probe MgO II wurde weiter 24 h lang bei Zimmertemperatur in Deuterium ( $p=100$  Torr) stehen gelassen und anschließend ein IR-Spektrum aufgenommen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät, Modell 154 der Firma Perkin-Elmer, durchgeführt. Es wurde hierzu Impulstechnik angewendet. Ein heizbarer Mikroreaktor wurde mit 1,65 g des Magnesiumoxids (Korngroße 0,2–0,4 mm) gefüllt. In den Reaktor und den Gaschromatographen durchströmende Trägergas Helium wurden bestimmte Mengen Kohlenmonoxid eingespeist. In Abhängigkeit von der Reaktortemperatur wurde dann die

durch die Reaktion verbrauchte Menge Kohlenmonoxid bzw. die durch die Reaktion entstandene Menge Kohlendioxid bestimmt. Als Trennmaterial diente Poropac Q bei  $40^\circ\text{C}$  in einer 2 m langen Trennsäule.

### Meßergebnisse

In Abb. 1 sind die IR-Spektren des Magnesiumoxids wiedergegeben, das in verschiedener Weise aktiviert wurde. Im unteren Teil der Abb. 1 sind die Frequenzbereiche angegeben, die gemäß Literaturangaben den Karbonatkomplexen entsprechen. Ein Vergleich dieser Spektren zeigt, daß mit steigender Temperatur die Intensität der Absorptionsbanden abnimmt. Die an der Oberfläche stark gebundenen Komplexe werden – wie Spektrum c zeigt – auch durch eine 72-stündige Reduktion nicht abgebaut.

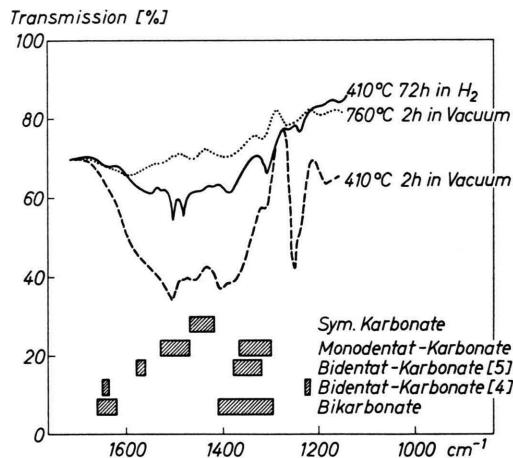


Abb. 1. Infrarotspektren des Magnesiumoxids. a) Aktivierungstemperatur  $410^\circ\text{C}$ , Aktivierung 2 h im Vakuum. b) Aktivierungstemperatur  $760^\circ\text{C}$ , Aktivierung 2 h im Vakuum, c) Aktivierungstemperatur  $410^\circ\text{C}$ , Aktivierung 72 h im Wasserstoffstrom.

Schon vor den eigentlichen Adsorptionsuntersuchungen ist die Oberfläche des Magnesiumoxids mit Karbonatkomplexen verunreinigt. Diese werden wahrscheinlich durch die Einwirkung der gasförmigen Zersetzungspprodukte des Magnesiumoxalats im Luftstrom – Kohlenmonoxid und Kohlendioxid – auf das entstehende Magnesiumoxid gebildet. Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid an den Proben MgO I und MgO II haben wir – mit einer Ausnahme – an beiden die gleichen Spektren gefunden. Die Probe MgO I, bei der nach der thermischen Aktivierung der Wasserstoff nur bei Zimmertemperatur abgepumpt worden war, zeigte zusätzlich eine schwache, breite Absorptionsbande bei  $2860 - 2980 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>11</sup> R. BRILL, P. JÍRÚ u. G. SCHULZ, Z. Phys. Chem. N. F. **64**, 215 [1969].

Die IR-Spektren wurden gemäß der Beziehung

$$T_K = \left(1 - \frac{T_0 - T}{T_0}\right) \cdot 100$$

umgerechnet. Es bedeutet  $T_K$  = Transmission des Oberflächenkomplexes in %,  $T$  = gemessene Transmission,  $T_0$  = Transmission des Grundspektrums.

Die umgerechneten Spektren sind im oberen Teil der Abb. 2 aufgeführt. Im unteren Teil dieser Abb. 2 ist das Originalspektrum (Spektrum a') wiedergegeben, welches nach der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Probe MgO I entstand. Das Grundspektrum ist durch einen durchbrochenen Kurvenzug gekennzeichnet.

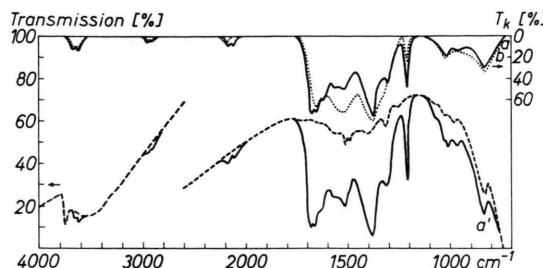


Abb. 2. Umgerechnete Infrarotspektren der Adsorptionskomplexe, die durch die Wechselwirkung des Kohlenmonoxids mit dem Magnesiumoxid entstehen. a) Nach 1 h unter CO-Druck 120 Torr. b) Nach dem Abpumpen der Gasphase. a') Originalspektrum (gemessenes Spektrum) – wie a).

Aus der Abb. 2 geht hervor, daß durch die Adsorption des Kohlenmonoxids eine schwache Bande bei  $3620\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $3650\text{ cm}^{-1}$ , eine schwache breite Bande bei  $2860 - 2980\text{ cm}^{-1}$  und eine weitere schwache Bande bei  $2180 - 2130\text{ cm}^{-1}$  entsteht. Ferner zeigt sich eine Reihe intensiver Banden im Frequenzbereich  $1700 - 800\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 2, Spektrum a).

Bei der Evakuierung verschwindet die Bande  $2130\text{ cm}^{-1}$ , und die Frequenz der Bande  $2180\text{ cm}^{-1}$  verschiebt sich auf einen Wert von  $2200\text{ cm}^{-1}$ , während die Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls verschwindet. Die Intensität der Banden  $1520$ ,  $1380$ ,  $1040$  und  $840\text{ cm}^{-1}$  nimmt zu, wohingegen die Intensität der Banden  $1660\text{ cm}^{-1}$  – mit einer Schulter bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  –,  $1310$  und  $1210\text{ cm}^{-1}$  absinkt, ebenso wie die Intensität der Bande im Frequenzbereich  $2860 - 2980\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 2, Spektrum b).

Nach der Behandlung mit Deuterium kommt es zu keiner Verschiebung der Banden. Nachdem die Probe während der ersten Messung dem IR-Strahl

ausgesetzt gewesen ist, kommt es im Verlauf der nächsten Messungen zu einer Abschwächung der Banden  $1660$ ,  $1310$  und  $1210\text{ cm}^{-1}$  sowie zu einer Verstärkung der Banden  $1520$ ,  $1380$ ,  $1040$  und  $840\text{ cm}^{-1}$ . Das Abpumpen des Gases und auch die Einwirkung des IR-Strahls führen also zur Verstärkung bzw. Abschwächung bestimmter Banden.

Die gaschromatographischen Untersuchungen zeigten, daß bis zu einer Reaktortemperatur von  $200^\circ\text{C}$  im Eluat kein Kohlendioxid zu finden ist. Bei Temperatursteigerung kommt es jedoch zur Reaktion und bei ca.  $320^\circ\text{C}$  beträgt der Umsatz zum Kohlendioxid ca. 60%. Wird bei dieser Temperatur nach dem Kohlenmonoxid Sauerstoff in das Trägergas eingespeist, kommt es zur Bildung von Kohlendioxid.

Im Laufe der infrarotspektrometrischen Untersuchungen nahmen die ursprünglich weißen Magnesiumoxidplättchen eine leichte Graufärbung an. Diese Verfärbung des MgO und die gaschromatographischen Analysen zeigen, daß es bei der Einwirkung des Kohlenmonoxids auf das Magnesiumoxid zur Bildung von elementarem Kohlenstoff kommt, der bei höheren Temperaturen und Sauerstoffeinwirkung zur Bildung von Kohlendioxid führt.

Die Umsetzung des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid läuft auch bei niedrigen Temperaturen ab. Das hierbei entstehende Kohlendioxid wird jedoch chemisch an der Magnesiumoxidoberfläche gebunden.

## Diskussion

Bei der Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid und Magnesiumoxid ist die Boudouard-Reaktion  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  zu beobachten<sup>12</sup>. Aus der Literatur<sup>13</sup> ist bekannt, daß das Gleichgewicht dieser Reaktion bei niedrigen Temperaturen auf der Seite der Kohlendioxidbildung liegt.

Bei der Interpretation unserer Spektren muß man also berücksichtigen, daß es neben der Adsorption von Kohlenmonoxid auch zu einer Adsorption von Kohlendioxid kommt. Dabei werden beide Komponenten in Form von Karbonatkomplexen an der Magnesiumoxidoberfläche gebunden.

Da die Bindungen im Magnesiumoxidgitter einen stärker ionischen Charakter aufweisen als beispielsweise im Siliciumdioxidgitter, sind die auf der Fest-

<sup>12</sup> J. CLEMINSON u. H. V. A. BRISOE, J. Chem. Soc. **1926**, 2148.

<sup>13</sup> L. S. KASSEL, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1838 [1934].

stoffoberfläche anwesenden Hydroxylgruppen stärker basisch als dort. ANDERSON und Mitarbeiter<sup>14</sup> haben festgestellt, daß bei der Dehydratisierung des Magnesiumoxids bei 300 °C zwei unterschiedliche Hydroxylgruppen auf der Oberfläche gebildet werden. Es handelt sich einerseits um freie OH-Gruppen mit einer scharfen Bande bei 3752 cm<sup>-1</sup> und andererseits um OH-Gruppen, die eine breite Bande bei 3610 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei 3650 cm<sup>-1</sup> liefern. Diese OH-Gruppen sind über Wasserstoff-Brückenbindungen mit den benachbarten freien OH-Gruppen verbunden. Bei der Dehydratisierung bei höheren Temperaturen kommt es zu einer laufenden Abschwächung der Bande 3610 cm<sup>-1</sup> mit der Schulter bei 3650 cm<sup>-1</sup>, bis bei einer Temperatur von 750 °C nur noch freie Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche vorhanden sind.

Bei unseren Magnesiumoxidproben wurde die Aktivierung bei 410 °C 72 h lang durchgeführt. Infolgedessen haben wir im Grundspektrum nur die Bande 3750 cm<sup>-1</sup>, die den freien OH-Gruppen entspricht, beobachtet. Nach dem Einleiten des Kohlenmonoxids in die Küvette bildete sich bei 3620 cm<sup>-1</sup> eine Bande mit einer Schulter bei 3650 cm<sup>-1</sup>. Daraus ist zu schließen, daß es zu einer Wechselwirkung der freien OH-Gruppe mit dem Adsorbat gekommen ist. Die Banden solcher OH-Gruppen, die zu niedrigen Frequenzen verschoben sind, wurden in einigen Fällen auch auf Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zeolithen und Aluminosilikatkatalysatoren als Folge der Adsorption von Wasser, Ammoniak und Koh-

lenwasserstoffen beobachtet<sup>15, 16</sup>. PERI<sup>3</sup> hat festgestellt, daß auch bei der Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf Aluminiumoxid infolge einer Wechselwirkung mit freien OH-Gruppen eine Bande bei 3610 cm<sup>-1</sup> entstand. Die Bindung zwischen dem adsorbierten Kohlenstoffdioxid mit diesen OH-Gruppen war relativ fest, denn auch ein Evakuieren bei 100 °C brachte keine Desorption.

In Tab. 1 sind die Bandenfrequenzen angeführt, die bei definierten Karbonatverbindungen gefunden werden. In Tab. 2 sind die Bandenfrequenzen angeführt, die von einzelnen Autoren den verschiedenen Oberflächen-Karbonatkomplexen zugeschrieben werden. Aus diesen beiden Tabellen geht hervor, daß die Bande bei 1420 cm<sup>-1</sup>, die für die symmetrische CO<sub>3</sub>-Gruppe charakteristisch ist, in zwei Banden aufgespalten wird. Die Stärke dieser Spaltung hängt stark von Bindungsstärke und Symmetrie des Karbonatkomplexes ab. Weiterhin kann man aus diesen Tabellen ersehen, daß die Frequenzen einiger Banden zu zwei oder mehr verschiedenen Karbonatkomplexen gehören können. Dadurch wird die Möglichkeit, diese Karbonatkomplexe eindeutig zu identifizieren, sehr beschränkt.

In unserem Fall kann man als Oberflächenkomplex das symmetrische CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ion ausschließen, wenn wir nicht wie LITTLE und AMBERG<sup>1</sup> voraussetzen wollen, daß es durch die Bindung an der Oberfläche zu einer Frequenzverschiebung der für die symmetrische CO<sub>3</sub>-Gruppe charakteristischen Bande von 1420 cm<sup>-1</sup> auf 1380 cm<sup>-1</sup> kommen kann.

Einfaches symmetr. Karbonat		1470—1420	1090—1020	890—880
Basisches Karbonat	1515—1470	CO asym.str.	CO sym.str.	CO <sub>3</sub> out of pl.
Komplex Karbonat	1577—1493	1425—1325	1049—1047	877—836
Saures Karbonat	1660—1630	1338—1260	1082—1055	840—830
	1655—1620	1410—1370	1050—1010	840—830
Organisches Karbonat	1870—1750	1410—1295	1000—990	
	CO asym.str.	1280—1252	1081—969	793—774
		CO <sub>2</sub> sym.str.	CO stret.	Non plan. rocking

Tab. 1. Bandenfrequenzen der einfachen und komplexen Karbonate in cm<sup>-1</sup> (s. Anm. 17).

Monodentat Karbonat <sup>15</sup>	1530—1470	1370—1300	1080—1040	880—850
Bidentat Karbonat 5 <sup>16</sup>	1580—1560	1380—1320	1040	830
Bidentat Karbonat 4 <sup>16</sup>	1640—1630		1220	
Karboxylat <sup>15</sup>	1580—1560	1400—1350		

Tab. 2. Bandenfrequenzen der Oberflächenkarbonatkomplexe und des Karboxylatkomplexes in cm<sup>-1</sup>.

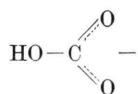
<sup>14</sup> P. J. ANDERSON, R. F. HORLOCK u. J. F. OLIVER, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2754 [1965].

<sup>15</sup> L. H. LITTLE, *Infrared Spectra on Adsorbed Species*, Academic Press, New York 1966, p. 76, 82.

<sup>16</sup> M. L. HAIR, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. New York 1967, p. 205—208.

<sup>17</sup> B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE u. R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3137.

Auch die Bildung von Karboxylatkomplexen, in denen eine direkte Bindung zwischen dem Metallion und dem adsorbierten  $\text{COO}^-$ -Ion besteht, scheint auf Magnesiumoxid wenig wahrscheinlich zu sein. Auf Fe/MgO-Katalysatoren haben wir nach der Adsorption von Kohlenmonoxid eine neue Bande bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt<sup>18</sup>, die mit großer Wahrscheinlichkeit dem Karboxylatkomplex entspricht. Auf Magnesiumoxid haben wir eine solche Bande nie feststellen können. Als mögliche Oberflächenkomplexe kommen deshalb nur der Bidentatkarbonatkomplex, der Monodentatkarbonatkomplex und der Bikarbonatkomplex in Betracht. Von allen diesen Komplexen absorbiert oberhalb der Frequenz  $1640 \text{ cm}^{-1}$  nur der Bikarbonatkomplex, wenn eine Bindung des Kohlendioxids, ähnlich wie sie in organischen Karbonaten vorliegt<sup>19</sup>, ausgeschlossen wird. Im Falle des Natriumbikarbonats bzw. des Kaliumbikarbonats wurden Dublettbanden bei  $1660 - 1630 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1655 - 1620 \text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>20</sup>. Die in unseren Spektren gefundene Bande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$  und die früher erwähnte Bande bei  $3620 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , welche für die in Wechselwirkung getretene OH-Gruppe charakteristisch ist, berechtigt uns zu der Annahme, daß einer der auf unsere Probe vorliegenden Oberflächenkomplexe der Bikarbonatkomplex



ist. Dieser Bikarbonatkomplex entsteht durch eine Wechselwirkung des Kohlendioxids mit einer freien OH-Gruppe an der Oberfläche des Magnesiumoxids.

Die Bande  $3620 \text{ cm}^{-1}$ , die den in Wechselwirkung getretenen OH-Gruppen entspricht, ist relativ breit. Es besteht deshalb wahrscheinlich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Bikarbonatkomplex und weiteren OH-Gruppen auf dem Magnesiumoxid. Die übrigen Banden des Bikarbonatkomplexes liegen in einem Frequenzbereich, in dem auch andere Karbonatkomplexe absorbieren.

Nach dem Evakuieren der Küvette und auch nach der Behandlung mit Deuterium kommt es zu einer Abschwächung der Bande  $1660 \text{ cm}^{-1}$  mit der Schulter bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , die wir dem Bikarbonatkomplex

zugeordnet haben. Weiter werden auch die Banden  $1580$ ,  $1310$  und  $1210 \text{ cm}^{-1}$  geschwächt, welche gemäß Tab. 1 und 2 zu Bidentatkarbonatkomplexen gehören können. Zugleich wächst dagegen die Intensität der Banden  $1520$ ,  $1380$ ,  $1040$  und  $840 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch die Verminderung des Partialdruckes einzelner Komponenten in der Gasphase bzw. durch die Einwirkung des Infrarotstrahles kommt es also zu einer Struktur-Reorganisierung der Oberflächenkomplexe. Weniger stabile Komplexe zerfallen, während stabilere entstehen. Den Bandenfrequenzen nach ist diese stabilere Form als Monodentatkarbonat-Komplex anzusehen.

Die Bildung von Bikarbonatkomplexen an  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  nach der Adsorption von Kohlendioxid haben auch AMBERG und LITTLE<sup>1</sup> vermutet. Diese Autoren haben auch festgestellt, daß das Erhitzen eines mit Sauerstoff vorbelegten Katalysators in Kohlenmonoxid zu einer Intensitätsverstärkung der Banden  $1530$  und  $1370 \text{ cm}^{-1}$  führt. LITTLE<sup>15</sup> hat diese Banden später als Monodentatkarbonat-Komplexe identifiziert.

Die in unserem Spektrum gefundene Bande bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$ , die beim Evakuieren leicht verschwindet, gehört zu einem relativ schwach gebundenen Komplex. Eine ähnliche Bande entsteht auch nach der Adsorption von Kohlendioxid an Zeolith KX (s. Anm. <sup>19, 21</sup>).

Im Frequenzbereich oberhalb  $1700 \text{ cm}^{-1}$  haben wir nach der Einleitung von Kohlenmonoxid in die Küvette schwache Banden bei  $2130$  und  $2180 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Nach dem Evakuieren der Gasphase verschwindet die Bande  $2130 \text{ cm}^{-1}$ , und die andere Bande wird von  $2180 \text{ cm}^{-1}$  nach  $2200 \text{ cm}^{-1}$  verschoben.

Die leicht evakuierbare Bande gehört entweder gasförmigem oder physikalisch adsorbiertem Kohlenmonoxid. Die Bande bei  $2200 \text{ cm}^{-1}$  gehört zu einem stärker gebundenen Kohlenmonoxidkomplex.

Diese Bande wurde auch bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Aluminiumoxid bzw. Oxidkatalysatoren<sup>15, 16</sup> beobachtet. Man vermutet, daß es sich hierbei um eine ionisierte Form des Kohlenmonoxids ( $\text{CO}^+$  oder  $\text{CO}^{++}$ ) handelt oder um einen Komplex des Kohlenmonoxids, der durch eine Sigma-Bindung

<sup>18</sup> H. KÖLBEL, M. RALEK u. P. JÍŘŮ, in Vorbereitung.

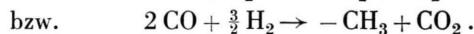
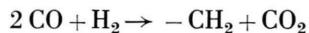
<sup>19</sup> J. W. WARD u. H. W. HABGOOD, J. Phys. Chem. **70**, 1178 [1966].

<sup>20</sup> F. A. MILLER u. C. H. WILKINS, Anal. Chem. **24**, 1253 [1952].

<sup>21</sup> L. BERTSCH u. W. H. HABGOOD, J. Phys. Chem. **67**, 1621 [1963].

an ein Elektronenakzeptor-Zentrum (Lewis-Säure) des Magnesiumoxids gebunden ist.

Die schwache breite Bande bei  $2860 - 2980 \text{ cm}^{-1}$ , die wir nur bei der Probe MgO I beobachtet haben, liegt im Bereich der Stretching-Vibrationen der Kohlenwasserstoffgruppen. Weil bei dieser Probe das Evakuieren nach der Aktivierung in Wasserstoffatmosphäre nur bei Zimmertemperatur verlief, sind wir der Meinung, daß diese Kohlenwasserstoffgruppen durch eine Hydrierung des Kohlenmonoxids mit nicht desorbiertem Wasserstoff entstehen:



Eine Reaktion mit elementarem Kohlenstoff ist aus thermodynamischen Gründen nicht wahrscheinlich.

Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Finanzierung des Aufenthaltes von M. RALEK an unserem Institut. Zu Dank verpflichtet sind wir auch Herrn Prof. Dr. R. BRILL für die Unterstützung unserer Arbeit durch Sachmittel, insbesondere durch Zurverfügungstellung der IR-Spektrographen im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und Diskussion unserer Resultate.

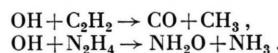
## Eine direkte Bestimmung der Primärprodukte von Radikal-Molekül-Reaktionen: $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$ und $\text{OH} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{O}$

M. GEHRING, K. HOYERMANN, H. GG. WAGNER und J. WOLFRUM

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bochum und Göttingen

(Z. Naturforsch. 25 a, 675—676 [1970]; eingegangen am 8. April 1970)

Using crossed nozzle beam technique, the primary products of OH reactions with acetylen and hydrazine were determined without subsequent steps, giving



Der primäre Angriff von Atomen und Radikalen an stabilen Molekülen bestimmt entscheidend den Ablauf von Oxidation, Detonation und Zündvorgängen. Bei der getrennten Untersuchung von Atom-Molekül-Reaktionen konnte aus der Bestimmung der in Folgereaktionen gebildeten Produkte, den entsprechenden Massenbilanzen (Stöchiometrie) und der Kenntnis der Geschwindigkeiten von möglichen Konkurrenzreaktionen häufig auf die im ersten Schritt gebildeten Reaktionsprodukte geschlossen werden. Besonders zuverlässig ist jedoch eine direkte Bestimmung der primär gebildeten Teilchen ohne sich anschließende Folgereaktionen, die die Interpretation von komplexen Reaktionsabläufen und die Messung der Geschwindigkeit von Elementarreaktionen erheblich erleichtert.

Hier sollen die Ergebnisse für zwei in der Verbrennung wesentlichen Radikal-Molekül-Reaktionen mitgeteilt werden ( $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{OH} + \text{N}_2\text{H}_4$ ).

Die Versuchsanordnung und das Meßverfahren wurden bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>1</sup>. Die OH-Radikale werden durch die schnelle Titrationsreaktion  $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$  in einer Strömungsanordnung (Strömungsgeschwindigkeit 100 m/sec) erzeugt und gelangen durch eine Quarzsonde in einem Überschallstrahl hoher Dichte, der bei niedrigem Umgebungsdruck ( $< 10^{-3}$  Torr) mit einem Strahl der stabilen Moleküle ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) zur Reaktion gebracht wird. Die entstehenden Reaktionsprodukte gelangen direkt in die Ionenquelle eines Massenspektrometers.

### 1. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$

Bei der Deutung des Reaktionsablaufes in  $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$ -Systemen sind häufig Reaktionen formuliert worden, in denen H-Atome, O-Atome und OH-Radikale durch Aufnahme eines H-Atoms aus dem

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. GG. WAGNER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Bürgerstraße 50.

<sup>1</sup> M. GEHRING, K. HOYERMANN, H. GG. WAGNER u. J. WOLFRUM, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 73, 956 [1969].