

ÜBER VOLUMKETTEN BEI KATALYTISCHEN HETEROGENEN REAKTIONEN.

Von S. Roginsky und J. Zeldowitsch.

(Eingegangen am 21. Juli 1932.)

Es wird in der vorliegenden Notiz auf Grund der Analyse von Literaturangaben gezeigt, dass Volumenketten keine wesentliche Rolle in der gewöhnlichen Katalyse spielen müssen.

Im Gegensatz zur sehr verbreiteten Annahme von anomal grossen Geschwindigkeiten der heterogenen katalytischen Reaktionen übertreffen die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen in der Regel nicht die aus molekular-kinetischen Betrachtungen, bei Berücksichtigung von Aktivierungswärmen und Adsorptionswärmen und Isothermen der reagierenden Stoffe, berechneten Geschwindigkeiten.¹ Man muss darum alle Theorien, welche spezielle Beschleunigungsmechanismen postulieren, mit grosser Vorsicht betrachten. Insbesondere bezieht sich das auf die Vorstellung einer kettenartigen Fortsetzung der heterogenen katalytischen Reaktionen, welche in neuester Zeit viele experimentelle Arbeiten hervorgerufen hat. Nichts desto weniger sind diese Arbeiten einer eingehenden Analyse wert, da die Bestätigung des oben erwähnten Standpunktes eine wesentliche Änderung unserer Ansichten über die Katalyse erfordern würde.

Diese Arbeiten seien hier genannt.

1. Die Arbeit von Bennewitz und Neumann,² welche die Hydrierung des Äthylens auf von einer Seite platinierterm Flügelchen eines empfindlichen Radiometers untersucht haben.

¹ Die entsprechenden Berechnungen des einen von uns (R) werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Siehe auch: Tozley, *Nature*, June 1931; *Trans. Farad. Soc.*, 1931; Polanyi u. Wigner, *ZS. phys. Chem.*, (A) 139, 438, 1928.

² *ZS. Phys. Chem.*, (B) 7, 277, 1930.

2. Die Arbeit von Hinshelwood und Donelly,¹ welche die Rolle der Volumenketten bei der katalytischen Oxydation des Wasserstoffs auf Platin- und Nickeldrähten untersucht haben. Dabei wurden interessante Beobachtungen gemacht über den Übergang der Reaktion bei relativ kleinen Geschwindigkeiten der Oberflächenreaktion in eine Explosion und über die Reaktionsbeschleunigung und Verminderung der Explosionstemperatur bei Zusatz von inerten Gasen (N_2 und Ar).

3. Die Arbeit von Kobosew und Anochin,² welche eine Blaufärbung des mit Platinmoor vermischten WO_3 bei katalytischer Oxydation des Wasserstoffs auf dem Platinmoor beobachtet haben. Wie leicht ersichtlich, ist diese Arbeit eine natürliche Entwicklung der früheren Arbeit von Marshall und Mitchell.³ In der unlängst veröffentlichten Notiz haben wir die Möglichkeit einer Bildung von Volumenketten bei der katalytischen Oxydation des Wasserstoffs eingehender analysiert und die überraschenden Resultate der Arbeit von Kobosew und Anochin geprüft.⁴

Als erste Schwierigkeit beim Aufbau eines Kettenschemas der katalytischen Oxydation des Wasserstoffs sei die mit den kinetischen Daten der homogenen Reaktion von $2H_2 + O_2$ verbundene genannt. Bei Temperaturen über 300° sind die Ketten sicher von grosser Länge (die Temperatur der thermischen Verpuffung ist nach den Daten der homogenen Kinetik noch bedeutend höher).

Die Kettenlänge wurde bei niedrigeren Temperaturen eingehend von einer Reihe von Forschern untersucht. Die Versuche von Haber, Farkas und Harteck⁵ über die durch NH_3 photosensibilisierte Oxydation des Wasserstoffs unter Einwirkung von Wasserstoffatomen zeigen, dass unter 200° die Reaktion sehr langsam verläuft. Die Messung der Quantenausbeute von der Verpuffungstemperatur 400° ab nach niedrigeren Temperaturen hin zeigt eine sehr scharfe

¹ J. Chem. Soc., (1929) 1727, 2438.

² ZS. phys. Chem. (B) **13**, 69, 1931.

³ J. Chem. Soc. **123**, 2448, 1928.

⁴ ZS. phys. Ch. (B) **18**, 361, 1932.

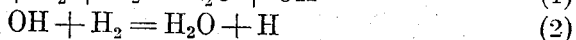
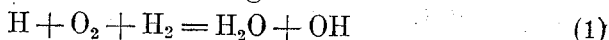
⁵ Naturwissenschaften, **18**, 267, 1930.

Abnahme der Kettenlänge im Intervall 400° - 200° , ungefähr nach der Formel¹

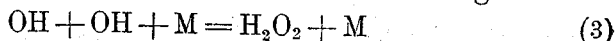
$$l = 3e^{0,23(t-200)}$$

Die Kettenlänge bei niedrigen Temperaturen und unter Einwirkung von anderen dosierbaren physikalischen Faktoren wurde gleich $l \cong 3$ gefunden. Scheier² und Lind³ haben bei der Reaktion unter Einwirkung von α -Teilchen eine Quantenausbeute von 3,7-3,85 Wassermolekülen auf ein Paar gebildeter Ionen gefunden, wobei noch eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfand. Die Untersuchung der Bildung von H_2O , H_2O_2 und O_3 unter Einwirkung von schnellen Elektronen⁴ führt auch zu dem Schluss, dass bei Temperaturen unter 200° keine mehr oder weniger langen Ketten existieren. Besonders überzeugend ist dafür die ausführliche Arbeit von Frankenburger und Klinkhardt,⁵ welche die Marschall'schen Versuche⁶ wiederholt haben.

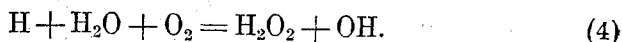
In diesen Versuchen wurde die Reaktion des Wasserstoffs mit Sauerstoff von durch Einwirkung der Resonanzlinie $2537 \text{ \AA}$ erhaltenen Wasserstoffatomen hervorgerufen. Die Quantenausbeuten des Wasserstoffsuperoxyds und des Wassers wurden getrennt gemessen. Alle gefundenen Tatsachen kann man erklären, wenn man annimmt, dass im Haber-Bohnhöffer-Schema der Wasserstoffverbrennung:



die Reaktion auf der ersten Stufe abbricht und weiter die Rekombination der Hydroxyle im Dreierstoss erfolgt:



und bei grossen Wasserkonzentrationen:



¹ Haber, Naturwissenschaften **18**, 917, 1930.

² C. R. **159**, 923, 1914.

³ J. A. Ch. S., **41**, 531, 1919.

⁴ Marschall, J. A. Ch. S., **50**, 3178, 1928.

⁵ ZS. phys. Chem. (B) **9**, 13, 1930.

⁶ Marschall, J. Phys. Chem. **30**, 34, 1078, 1926.

So erhalten wir im untersuchten Temperaturintervall von 0—200° eine Kettenlänge gleich 3.

Um das Fehlen der Reaktion (2) bei niedrigen Temperaturen (unter 200°) zu erklären, nehmen Frankenburg und Klinkhardt an, dass die Aktivierungswärme der Reaktion $\text{OH} + \text{H}_2$ gleich 14–16 kcal ist. Andererseits ist es bekannt, dass die Katalyse auf aktiven Oberflächen schon bei sehr niedrigen Temperaturen beginnen kann, die bedeutend niedriger als 0° sind.¹

Aus alldem ergibt sich, dass der gewöhnliche Mechanismus der homogenen Kettenreaktion überhaupt keine Rolle bei niedrigen Temperaturen (unter 200°) in der Katalyse spielen kann.²

Als sehr nahe liegende Frage sei hier noch die der Auslösung aktiver Teilchen aus dem Katalysator selbst erwähnt, welche wenigstens bei niedrigen Temperaturen eine Volumreaktion hervorrufen können. Aber im Falle der $\text{H}_2 + \text{O}_2$ Katalyse hat sich diese Erklärung als unrichtig erwiesen.³

Weiter gehen wir zur Äthylenhydrierung über.⁴

In diesem Fall ist die Kinetik der homogenen Reaktion bedeutend schlechter erforscht, doch ruft auch hier die Existenz von Ketten bei niedrigen Temperaturen viele Zweifel hervor.⁵ So werden z. B. in der Arbeit von Taylor und Hill⁶ auf S. 2928, Tab. 3, die Geschwindigkeiten der durch Quecksilber photosensibilisierten Reaktion der Äthylenhyd-

¹ Tanner und Taylor. J. A. Ch. S., 53, 1289, 1931.

² Dies schliesst die Möglichkeit der Mitwirkung von verschiedenen noch unbekannten Kettenarten in der katalytischen Reaktion nicht aus, z. B. von Ketten in der Oberflächenschicht des Katalysators (siehe übrigens, Kautsky, Ber. 64, 1931).

³ Siehe unsere Arbeit über den Kobosew-Anochin-Effekt. ZS. phys. Chem. (B) 18, 361, 1932.

⁴ Siehe Bennewitz und Neuman, loc. cit.

⁵ J. A. Ch. S. 51, 2822, 1928.

⁶ Anmerkung bei der Korrektur. Die in der neulich erschienenen Arbeit von R. Pease angeführten Werte der Aktivierungswärme, so wie auch die absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten (J. Am. Ch. S., 54, 1876, 1932) scheinen einen direkten Nachweis der Abwesenheit der Ketten bei der homogenen Hydrierung des Äthylens sogar bei hohen Temperaturen zu geben.

rierung mit denen der $H_2 + O_2$ -Vereinigung verglichen. Diese Daten, zusammen mit denen von Frankenburg und Klinkhardt, sprechen gegen die Anwesenheit von Ketten bei der durch Quecksilber photosensibilisierten Reaktion. Tatsächlich ist aus der Tabelle 11 auf S. 2928 ersichtlich, dass die Quantenausbeute der Äthylenhydrierung die Quantenausbeute für $H_2 + O_2$ nicht wesentlich übertreffen kann, d. h., dass auch hier die Kettenlänge kleiner als 3 ist.

In diesem Zusammenhang gewinnen die Daten der Untersuchung der katalytischen Oxydation des Sulfits in Lösungen an Interesse.

Wie schon von Haber auf Grund von Literaturangaben gezeigt wurde, verläuft diese Reaktion ohne Kettenbildung nur in stark sauren und stark alkalischen Lösungen. In Anwesenheit von einem Katalysator kann sie jedoch mit grosser Geschwindigkeit auch in stark alkalischen Lösungen verlaufen.¹

Die Möglichkeit selbst einer Kettenbildung bei niedrigen Temperaturen kann prinzipiell bestritten werden, da man durch neueste theoretische und experimentelle Arbeiten als festgestellt glauben kann, dass sogar bei der Wechselwirkung von Atomen und Radikalen mit Molekülen eine Reaktion vom untersuchten Typus gewöhnlich eine Aktivierungswärme von $0,3 = 1,0$ Volt, (nach London circa $\frac{1}{7}$ der Bindungsenergie)² erfordert. Die Anwesenheit dieses Potentialberges verhindert die kettenartige Fortsetzung des grössten Teils der heterogenen katalytischen Reaktionen bei niedrigen Temperaturen.

Bei Erhöhung der Temperatur ist aber die Aktivierungswärme der Elementarakte zwischen Atomen und Radikalen vielleicht schon kein Hindernis mehr, und die katalytischen Reaktionen können sich bei geeigneten energetischen Verhältnissen im Volumen fortsetzen.

Gewöhnlich weisen wir in solchen Fällen eine homogene Kettenreaktion nach, und nur durch spezielle Versuche gelingt es, ihren Anfang an der Wand festzustellen.

¹ Haber, Naturwissenschaften, 454, 1931.

² London, Sommerfeldfestschrift 104, 1928 und auch Polanyi und Eyring, ZS. phys. Chem. (B) 12, 279, 1931.

Doch ist dies nicht der allgemeine Fall; ist die Katalysationswirkung spezifischer und kann das gewöhnliche Wandmaterial eine Volumkette nicht erzeugen, so kann man aus der Notwendigkeit, verschiedene Kontaktmaterialien einzuführen, leicht den Schluss über die katalytischen Eigenschaften des Prozesses ziehen.

Es gibt Gründe zu glauben, dass insbesondere die katalytische Oxydation des Ammoniaks bei hohen Temperaturen auf gewöhnlichen Kontakten (Platin, gemischte Oxyde) ungefähr so verläuft.

Ausser diesem Fall gibt es unseres Wissens in der Literatur kein einziges Beispiel einer typischen heterogenen Katalyse, welche die charakteristischen Merkmale der Kettenreaktionen hätte. Wie oben gezeigt wurde, ist es sehr unwahrscheinlich, dass Volumketten eine unumgängliche Stufe der Kontaktreaktionen seien. Leider, war es bis jetzt unmöglich eine analoge kinetische Analyse der mikroheterogenen, enzymatischen Katalyse und der durch Ionen der schweren Metalle, für welche in letzter Zeit von Haber und Willstätter (siehe auch die Notiz von Richter, *Nature* **130**, 96, 1932) weitgehende Kettenschemata vorgeschlagen wurden, durchzuführen.

Doch das Beispiel der Gaskatalyse und die Anwesenheit eines Potentialberges bei der Mehrzahl der Atomreaktionen (Polanyi und Hartel *ZS. phys. Ch. (B)* **11**, 97, 1930) macht solch eine Erweiterung der Kettenreaktionen höchst unwahrscheinlich.

Institut für Chemische Physik.
Leningrad.