

Kontaktpotential und heterogene Katalyse

Contact Potential and Heterogenous Catalysis

H. J. KAISER, H. G. v. FREYBERG und A. DOIWA

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. **26 b**, 292—295 [1971]; eingegangen am 5. Dezember 1970)

It is shown that in the case of metals connected by a first order conductor the decomposition of formic acid is less at the element of lower work function while it is more at the element of higher work function. The metals used were Ni, Cd, Zn. The results correspond to the investigations of other authors¹ who showed that the activation energy on alloys depends on how far the concentration of electrons is from full saturation of the lattice type. This effect is explicable in terms of the development of a contact potential, the conditions in the case of metals being similar to those in the case of alloys.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß bei Metallen, die durch einen Leiter Erster Ordnung verbunden sind, die Aktivierungsenergie des Ameisensäurezerfalls am Element mit der niedrigeren Austrittsarbeit erniedrigt wird, während sich die Aktivierungsenergie am Element mit der höheren Austrittsarbeit erhöht. Untersucht wurde an den Metallen Nickel, Cadmium, Zink. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Autoren, die an Legierungen zeigten, daß dort die Aktivierungsenergie davon abhängig ist, wie weit die Elektronenkonzentration von der völligen Sättigung des Gittertyps mit Elektronen entfernt ist¹. Der Effekt kann dadurch erklärt werden, daß infolge Ausbildung eines Kontaktpotentials an Metallen ähnliche Verhältnisse vorliegen wie an Legierungen.

Es ist schon lange bekannt, daß bei heterogener Katalyse an Legierungen die Aktivierungsenergie mit steigender Elektronenkonzentration zunimmt. Dabei hängt es weniger von der absoluten Elektronenkonzentration ab, als vielmehr davon, wieweit diese von der völligen Sättigung des Gitters mit Elektronen entfernt ist¹.

Eine Änderung der Elektronenkonzentration in einem Metallgitter läßt sich auch dadurch erreichen, daß das betreffende Metall durch einen Leiter Erster Ordnung mit einem anderen Metall verbunden wird. Hier kommt es zu einem Ausgleich der

Fermi-Niveaux in der Weise, daß die Fermi-Kante des Valenzbandes des Elements mit der höheren Austrittsarbeit der Elektronen angehoben wird. Es fließen Elektronen vom Metall mit der niedrigeren Austrittsarbeit zum Metall, das eine höhere Austrittsarbeit besitzt. Dabei wird das Valenzband dieses Metalls etwas aufgefüllt, das Metall selbst negativ aufgeladen, während jenes Metall eine positive Aufladung erfährt. Zwischen den beiden Metallen bildet sich ein Potential aus, das der Differenz der Austrittsarbeiten proportional ist:

$$\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = \frac{W_1 - W_2}{e_0}$$

wobei: Φ = Kontaktpotential^{2,3}, W = Austrittsarbeiten, e_0 = Elementarladung. Quantenmechanisch läßt sich dieser Übergang durch den Tunnel-effekt erklären⁴.

Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob bei metallischen Katalysatoren, die durch einen Leiter Erster Ordnung mit einem anderen Metall verbunden waren, die Aktivierungsenergie katalytischer Prozesse ebenfalls gleichsinnig mit der relativen Elektronenkonzentration im Gitter des katalytisch wirksamen Metalls verläuft.

Untersuchungsobjekte waren rechteckige metallische Preßkörper der Größe 1,5·1,0 cm, aus je 1,50 g Pulver mittels einer Tablettenpresse bei einem Druck von 10 t hergestellt. Solche Metallpreßlinge enthalten starke Gitterstörungen, die eine Änderung

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. G. v. FREYBERG, Chemische Institute d. Universität, Anorgan. Chemie, D-6000 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 7—9.

¹ E. CREMER, The Compensation Effect in Heterogenous Catalysis in: W. FRANKENBURG et al., *Advances in Catalysis*, **Bd. 5**, p. 331, New York 1957.

² A. SOKOLOW et al., *Quantenmechanik*, p. 123, Akademie-Verlag, Berlin 1964.

³ GRIMSEHL, *Lehrbuch der Physik*, **Bd. 4**, S. 615, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1959.

⁴ In ², S. 104.

des Kontaktpotentials bewirken können⁵. Diese Gitterstörungen⁵ lassen sich durch Tempern zwischen 100 und 200 °C ausheilen. Die Preßkörper wurden daher bei 280 °C zehn Stdn. lang im Wasserstoffstrom erhitzt.

Folgende Chemikalien fanden Verwendung:

| | |
|---------------------------------|--------------------------|
| Ni-Pulver, mindestens 99,8% | (Riedel de Haen, Seelze) |
| Ni-Draht (φ 0,1 mm), 99,6% | (VDM, Frankfurt/M.) |
| Zn-Pulver, p.a. nicht arsenfrei | (Merck, Darmstadt) |
| Zn-Stangen, p.a. arsenfrei | (Merck, Darmstadt) |
| Cd-Pulver, 99,98% | (Schuchardt, München) |
| Cd-Draht (φ 1,5 mm), 99,97% | (Marquart, Beuel) |

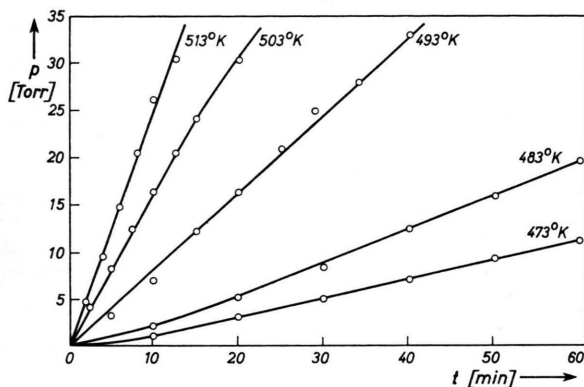


Abb. 1. HCOOH-Zerfall an Zn-Preßling mit Zn bedampft.

Als Testreaktion diente der Zerfall des Dampfes wasserfreier Ameisensäure. Dieser ist so gut untersucht⁶⁻⁸, daß man ihn heute als Standardreaktion für katalytische Untersuchungen ansehen kann. Möglich sind Dehydrierung und Dehydratisierung der Ameisensäure nach folgenden Gleichungen: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ bzw. $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. An metallischen Katalysatoren dominiert die Dehydrierungsreaktion. Das Verhältnis CO zu CO_2 beträgt etwa 1 : 10⁹.

Die verwendete Apparatur arbeitet nach der statischen Methode. Es ist die gleiche, wie sie RIENÄCKER und ROSSWURM^{6,10} ausführlich beschreiben. Einziger wesentlicher Unterschied: Die Schenkel des Manometers, von denen der eine mit der Apparatur, der andere mit dem Pumpenraum in Verbindung steht, sind senkrecht. Die Ablesung des Drucks geschieht mittels eines Kathetometers

mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,05$ Torr. Wegen der wesentlich höheren Sauggeschwindigkeit findet anstelle der Quecksilberdampfdiffusionspumpe eine Öldampfdiffusionspumpe Verwendung.

Die handelsübliche Ameisensäure enthält noch etwa 2% Wasser. Sie muß daher absolutiert werden. Dies geschah in Abwandlung einer von RIENÄCKER⁶ angegebenen Methode. Als Reinheitskriterium diente der Dampfdruck von 29,54 Torr bei 18,00 °C, der sich nach einer von COOLIDGE¹¹ angegebenen Formel wie folgt berechnen läßt:

$$\lg p = 7,8584 - \frac{1860}{T}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit erscheint unabhängig vom Druck. Sie ist von nullter Ordnung in bezug auf den Ameisensäurepartialdruck, während, wenn auch die Folgeprodukte relativ stark absorbiert werden, die Reaktion vom Typ einer gehemmten nullten Ordnung erscheint.

Sowohl bei Dehydrierung als auch bei Dehydratisierung bilden sich aus einem Molekül Ameisensäuredampf zwei Gasmoleküle. Auch bei Berücksichtigung der Dimerisierung des Ameisensäuredampfes besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Abnahme des Ameisensäurepartialdrucks und der Zunahme des Gesamtdrucks im Reaktionsraum. Man kann schreiben:

$$\frac{dp}{dt} = k \quad (1)$$

p = Zunahme des Gesamtdrucks. Für den Halbwertsdruck p_r gilt

$$p_r = k \cdot \tau \quad (2)$$

τ = Halbwertszeit.

Gl. (2) gilt auch für eine Reaktion, die nach einer „gehemmten nullten Ordnung“ verläuft. So läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion durch Interpolation arithmetisch oder graphisch bestimmen.

Der Partialdruck an monomerer Ameisensäure beträgt bei 18,0 °C 5,77 Torr¹². Der Halbwertsdruck beträgt dann $p_r = 26,61$ Torr. Die mit Hilfe der Gl. (2) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k , logarithmiert und die Logarithmen gegen die reziproken Temperaturen aufgetragen, gestatten die Be-

⁵ S. KISHIMOTO, Chem. Zentralblatt 43—660, 1967.

⁶ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 358 [1936].

⁷ G. SCHWAB, H. NOLLER u. J. BLOCH, Handbuch der Katalyse, **5. Bd.**, Heterogene Katalyse II, S. 329, Wien 1957.

⁸ G. RIENÄCKER u. N. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **284**, 162 [1956].

⁹ J. FAHRENFORT et al., Z. Elektrochem. **64**, 216 [1960].

¹⁰ H. ROSSWURM, Dissertation, Frankfurt/Main 1963.

¹¹ A. S. COOLIDGE, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1874 [1930].

¹² A. S. COOLIDGE, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2177 [1928].

stimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors A aus der logarithmierten Arrhenius'schen Gleichung:

$$E_A = -MR \frac{\lg k}{1/T}$$

M = Modul = 2,303, R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur. $\lg A$ ergibt sich dann als Schnittpunkt der durch das Auftragen gewonnenen Geraden mit der Ordinate.

In einer ersten Reihe von Versuchen wurde auf Metallpreßlinge nach Anschleifen allseitig eine Metallschicht von 200–300 Å Dicke durch Kegelbedampfung aufgebracht. Die Bedampfung geschah nach dem Tempern in einer handelsüblichen Apparatur von Balzers bei einem Arbeitsvakuum von $2-4 \cdot 10^{-5}$ Torr. Als Heizdraht bzw. Heizschiffchen fand reines, mehrfach ausgeglühtes Wolfram Verwendung.

| Kat. Nr. | Katalysatoren | T °K | E_A [kcal/Mol] | $\log A$ |
|----------|------------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------|
| 1 | Ni-Preßling mit Ni bedampft | 413–433 | $16,4 \pm 1,4$ | 8,95 |
| 2 | Zn-Pulver | 473–513 | $31,5 \pm 3,5$ | 13,80 |
| 3 | Zn-Preßling | 483–523 | $30,3 \pm 1,1$ | 13,11 |
| 4 | Zn-Preßling mit Zn bedampft | 473–513 | $31,3 \pm 1,7$ | 13,74 |
| 5 | Cd-Pulver | 473–513 | $31,1 \pm 1,5$ | 13,69 |
| 6 | Cd-Preßling | 463–505 | $30,0 \pm 1,4$ | 13,31 |
| 7 | Ni-Zn-Pulvergemisch (40–60 Atom-%) | 423–443 453–473 | $35,7 \pm 0,6$ $13,2 \pm 0,4$ | 18,03 7,01 |
| 8 | Ni-Pulver mit Zn bedampft | 433–463 | $15,7 \pm 1,8$ | 8,13 |
| 9 | Ni-Cd-Pulvergemisch (40–60 Atom-%) | 453–503 | $32,7 \pm 1,4$ | 14,95 |
| 10 | Ni-Preßling mit Zn bedampft | 403–423 423–453 | $41,5 \pm 1,4$ $9,2 \pm 0,2$ | 21,95 5,26 |
| 11 | Ni-Preßling mit Cd bedampft | 403–443 | $19,0 \pm 0,7$ | 10,29 |
| 12 | Zn-Preßling mit Ni bedampft | 463–503 | $28,5 \pm 1,0$ | 12,82 |
| 13 | Cd-Preßling mit Ni bedampft | 453–483 | $31,8 \pm 1,1$ | 14,35 |

Tab. 1. Ergebnisse.

In einer zweiten Reihe von Versuchen wurden je eine Zink- und eine Nickeltablette an die Enden eines dünnen Nickeldrahtes angepreßt. Dabei lagen einmal beide Partner frei, im anderen Fall war jeweils eines der Metalle unter Vakuum eingeschmol-

zen worden, so daß nur jeweils eines der beiden Metalle mit Ameisensäuredampf in Berührung treten konnte.

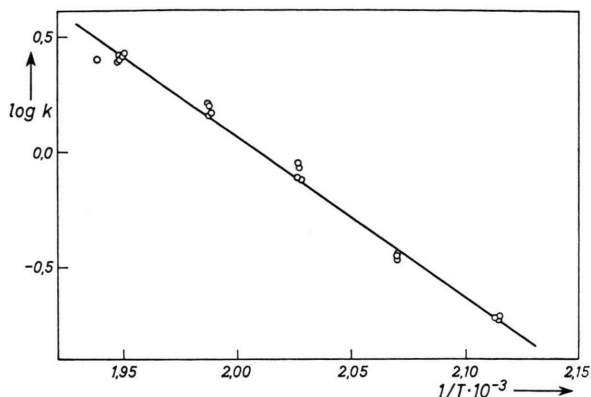


Abb. 2. Arrhenius-Diagramm. Zn-Preßling mit Zn bedampft.

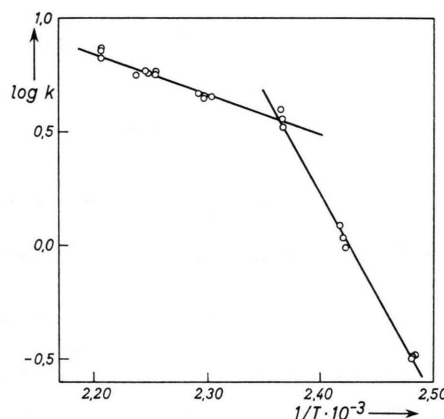


Abb. 3. Arrhenius-Diagramm. Ni-Preßling mit Zn bedampft.

| Kat. Nr. | Katalysatoren | T °K | E_A [kcal/Mol] | $\log A$ |
|----------|---|--------------------|----------------------------------|-------------|
| 14 | Ni-Preßling | 395–460 | $13,6 \pm 2,9$ | 7,3 |
| 15 | Ni-Preßling, verbunden mit Zn-Preßling, beide frei | 380–445 445–485 | $21,6 \pm 2,9$ $9,4 \pm 2,9$ | 11,2 4,9 |
| 16 | Ni-Preßling, verbunden mit eingeschmolzenem Zn-Preßling | 405–445 445–470 | $22,2 \pm 2,9$ $8,3 \pm 2,9$ | 11,3 4,7 |
| 17 | Zn-Preßling | 540–575 | $23,9 \pm 2,9$ | 9,5 |
| 18 | Zn-Preßling, verbunden mit eingeschmolzenem Ni-Preßling | 505–530 530–570 | $29,5 \pm 2,9$ $11,0 \pm 2,9$ | 12,4 4,5 |

Tab. 2. Ergebnisse.

Die zu vergleichenden Katalysatoren bewirken sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Außerhalb eines bestimmten Geschwindigkeitsbereichs lassen sich keine brauchbaren Ergebnisse erzielen. Die Untersuchungen ließen sich daher an den zu vergleichenden Katalysatoren nicht immer genau im gleichen Temperaturbereich durchführen. Die Ergebnisse gehorchen der C r e m e r - Regel.

Das Reaktionsgas enthält $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ oder H_2/CO_2 , je nachdem Dehydratisierung oder Dehydrierung der Ameisensäure vorliegt. Die Reaktionsgase lassen sich aus der Zersetzungsapparatur mit Hilfe

einer Töpler-Pumpe in eine kleine Gasmaus von 30–40 ml überführen.

Nach Ausfrieren der Ameisensäure wurden jeweils 200 μl Gasgemisch in einem Gaschromatographen F6/4H der Firma Perkin-Elmer & Co, Bodenseewerk, untersucht. Vor jeder Probe erfolgte die Bestimmung von reinem CO und CO_2 unter Atmosphärendruck als Standard. Bei allen Versuchen zeigte sich ein Verhältnis $\text{CO}:\text{CO}_2$ von 1:10, in voller Übereinstimmung mit der Literatur⁹. Dieses Ergebnis ist wichtig für die Deutung der „geteilten Aktivierungsenergie“.

CHRISTIANSEN¹³ erklärt ein plötzliches Absinken der Aktivierungsenergie, d. h. ein Abknicken der Arrhenius-Geraden, mit Sekundärreaktionen. Die einzig denkbare Sekundärreaktion wäre eine Konvertierung des entstandenen Kohlendioxids durch den entstandenen Wasserstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser. Dem stehen die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen entgegen, bei denen der Kohlenmonoxidgehalt fünfmal so hoch ist, als dem Wassergas-Gleichgewicht entspricht. Es erscheint daher plausibler, anzunehmen, daß es sich um eine Eigenschaft des Katalysators handelt. Eine endgültige Deutung der Ergebnisse kann erst nach Auswertung weiterer Versuche gegeben werden.

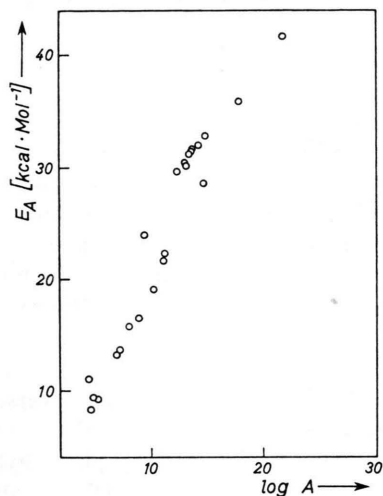


Abb. 4. C r e m e r - Constable-Beziehung.

¹³ J. CHRISTIANSEN, in ¹, Bd. 5, S. 349/50, 1953.