

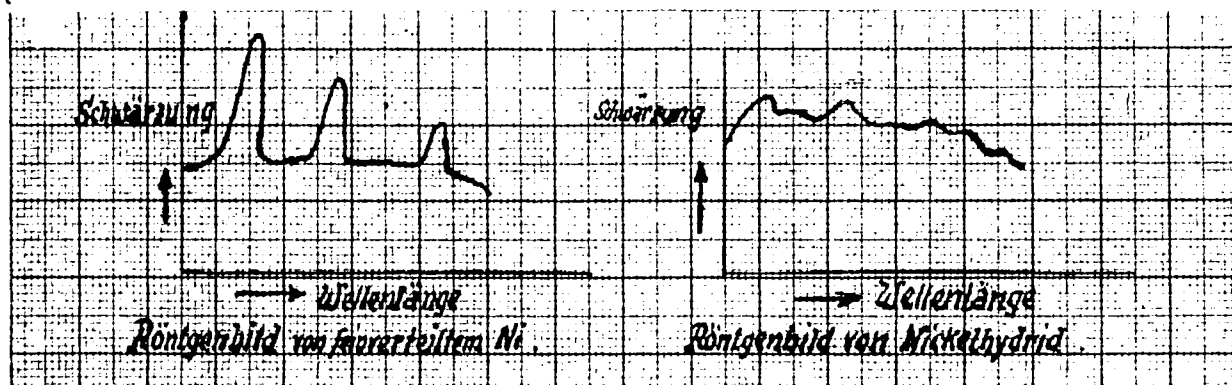
Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Bericht über den Vortrag von Prof. Schenk (Marburg) im
F.d.T. in Essen über Heterogene Katalyse, am 25.1.43.

Die an der Oberfläche eines festen Stoffes katalysierte Reaktion kann in drei Vorgänge zerlegt werden. 1. die Diffusion zum Kontaktort, 2. der eigentliche Umsatz und 3. der Abtransport der Reaktionsprodukte. Es ist bekannt, daß die Ausbildung der Katalysatoroberfläche für den Verlauf der Reaktion verantwortlich ist. Durch Adsorptionsmessungen, vor allem der dabei auftretenden Adsorptionswärme, hat man geglaubt, ein Maß für den Oberflächenzustand zu finden.

Man kann eine Umsatzsteigerung aber auch durch Erhöhung der Temperatur erreichen. Seit langem ist die alte Faustregel bekannt daß durch Erhöhung der Temperatur um 10°C der Umsatz verdoppelt wird. Wird diese Regel mit Hilfe kinetischer Anschauungen überprüft, so zeigt sich, daß die Umsatzsteigerung viel geringer ist als errechnet wird. Es genügt also nicht die Zahl der zweier bzw. der viel selteneren dreier, Stöße kinetisch zu berechnen, die Reaktionspartner müssen auch in einen umsatzbereiten Zustand versetzt sein. Ein Maß für das "Bereitsein" ist nun die Aktivierungsenergie. Diese Aktivierungsenergie ist keine feststehende Größe. Sie kann vielmehr durch Katalysatoren herabgesetzt werden.

In dem Bestreben, den Oberflächenzustand messend zu verfolgen, wurden auch Versuche mit Elektronenstrahlen durchgeführt. Am Beispiel des Nickels und Nickelhydrids kann deutlich ersehen werden, daß der veränderte Zustand der Nickeloberfläche in der Linienschwärzung zum Ausdruck kommt. Schematisch sah der Film wie folgt aus: Bei der fein verteilten Nickeloberfläche werden klare Linien mit scharfem Schwärzungsmaximum erhalten, während beim Nickelhydrid verwaschene Linien entstehen.



Neuerlich ist die Oberfläche von Metallen mit dem Elektronenmikroskop, das ca. 100 mal stärkere Vergrößerungen zuläßt als das beste optische Mikroskop, untersucht worden. Im Licht wurde eine nach dem Bloxalverfahren behandelte Aluminium-Oberfläche vorgeführt.

Mit Hilfe optischer Methoden konnte gezeigt werden, daß adsorbier-
tes Jod andere Banden aufweist als festes Jod. Das adsorbierte
Jod gleicht demjenigen in gelöstem Zustand. Analoge Beobachtun-
gen liegen beim kompakten und an SiO_2 -Gel adsorbiertem Thäindig-
vor, woraus geschlossen werden muß, daß der adsorbierte Stoff
andere Eigenschaften hat als der nicht adsorbierte.

Ein weiteres Maß für die Oberflächenausbildung eines festen
Stoffes ist die Verschiebung des Gleichgewichtes. Besonders
anschaulich wird die Verschiebung beim kompakten und dispersen
Eisen. Eisen kann bei entsprechend hohen Temperaturen durch CO_2
oxydiert werden. Das disperse Eisen zersetzt das CO_2 bei einem
niedrigeren Partialdruck des CO_2 als kompaktes Eisen.

Entsprechendes gilt für die Oxydation von fein verteiltem Palla-
dium durch Sauerstoff. Aus dem folgenden Kurvenbild ist die
Oxydation von fein verteiltem Pd bei erhöhter, konstanter Tem-
peratur bis zu Sauerstoffdrücken von 130 m/m Hg zu ersehen.
Fein verteiltes Pd wird schon bei kleinsten Sauerstoffdrücken
oxydiert, während mit SiO_2 gesintertes Pd, also kompaktes Ma-
terial, bis 120 m/m Hg Sauerstoffdruck praktisch nicht oxydierbar
ist, d.h. durch den Verteilungszustand wird die Affinität zum

Ein Weg, um die Oberfläche, beispielsweise von Eisen, zu ver-
größern, ist die Formierung; das ist die wiederholte Oxydation
und Reduktion von Fe. Nach dem Formieren wird Stickstoff und
Wasserstoff an der Fe-Oberfläche adsorbiert.

Ein anderes Beispiel für das unterschiedliche Verhalten von
kompaktem und fein verteiltem Metall liegt beim Natrium und
Cäsium vor. Während die kompakte Form H_2 kaum adsorbiert,
reagieren die Metalle nach dem Aufdampfen auf Bariumfluorid
sehr lebhaft mit Wasserstoff. Durch die Verteilung wird das
Metall aktiviert und die entstandene Verbindung stabilisiert.

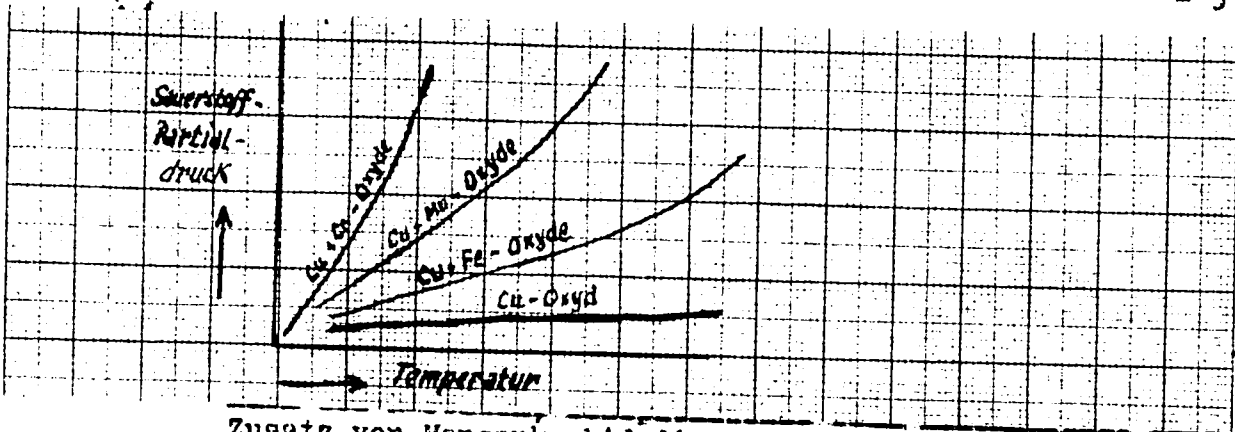
Wie Grube vor kurzem in der Zeitschrift für Elektrochemie darge-
legt hat, soll auch an der Platinoberfläche Oxydbildung eintre-
ten. Das u.a. entstehende PtO_4 , welches flüchtig ist, soll für
den Gewichtsverlust von Pt-Kontakten verantwortlich sein. Pt-Kon-
takte lassen sich ebenfalls formieren und sind dann besonders
aktiv. Später tritt Zerrüttung der Oberfläche ein, wobei Pt-Teil
aus der Oberfläche herausfallen.

Beim Ammoniakkontakt, der aus Eisen, Al_2O_3 und Kaliumhydroxyd
besteht, verhindert das Al_2O_3 die Sammelkristallisation des
fein verteilten Eisens.

Der Sauerstoffpartialdruck und damit die Reaktionsfähigkeit von
Kupferoxyd wird durch Zusatz von Fe-, Mn- oder Cr-Oxyd erhöht,
wie nachstehendes Bild veranschaulicht.

8047

- 3 -



Zusatz von Mangankarbid die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs gesteigert. Dabei kann der Kohlenstoff einer solchen Mischung reaktionsfähiger sein als elementarer Kohlenstoff.

gez. Kalippke