

**TITLE PAGE**

5. Eine Theorie der katalytischen Oberfläche  
Theory of the catalytic surface.

Frame Nos. 539 - 547

as  
4th  
3

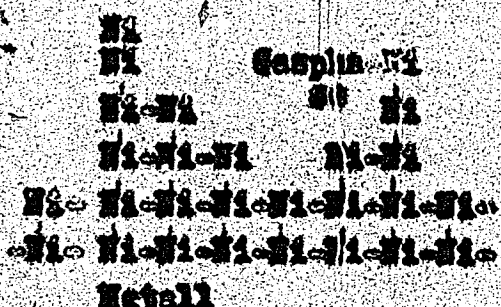
Auszug aus T a y l o r

# Die Theorie der katalytischen Oberfläche

Proc Roy Soc (A) 222 (1925) 109.

Langmuir hatte die Theorie entwickelt, dass die Katalysatoroberfläche als ein Gebiet zu betrachten ist, das eine bestimmte Anzahl Stellen enthält, von denen manche mit adsorbierten Atomen oder Molekülen bedeckt sind. Die Aktivität der Oberfläche ist bestimmt durch die Anordnung und den Abstand der Atome in der Oberflächenschicht. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von dem Anteil derjenigen Oberfläche ab, die mit adsorbierten Stoffen bedeckt ist. Langmuir entwickelte zwei Fälle genauer: einmal eine ziemlich unbedeckte Oberfläche und zweitens eine Oberfläche, die fast vollständig mit adsorbierten Gasen bedeckt ist.

Diese Langmuirsche Theorie musste in mancher Beziehung etwas geändert werden. Es konnte gezeigt werden, dass nur ein kleiner Teil der Oberfläche aktiv ist und dass eine katalytische Oberfläche sich in der Fähigkeit Gas zu adsorbieren und katalytisch zu wirken, ändern kann. Katalysatoren sind sehr empfindlich gegen Gifte und Hitze, denn beides verändert die Adsorptionskapazität. Es wurde daher folgende Vorstellung entwickelt: Die metallischen Hydrierungskatalysatoren haben eine definierte Gitterstruktur in dem kristallisierten Material. Durch Erhitzen wird diese regelmäßige Anordnung teilweise zerstört. Man kann es sich so vorstellen:



Die oberen Metallatome sind weniger gesättigt als die unteren und die äussersten unterscheiden sich nur noch durch die eine Bindung an die anderen Metallatome von den gasförmigen Metallatomen. Diese ungesättigten Atome können Gase adsorbieren. Diese ungesättigten Metallatome werden nur lose von dem Metall festgehalten und sind daher empfindlich gegen Temperatur; sie sind leichter

flüchtig. Die verschiedene Absättigung der Metallatome durch benachbarte Atome erklärt auch die verschiedene Sättigungskapazität der Oberfläche für verschiedene Gase. S.B. wurde gefunden für Ni:

Bei 25°C: Sättigung bei 75 mm Druck und 8,7 cm<sup>3</sup> adsorbierte Menge. Ändert sich bei 10-facher Druckerhöhung nicht mehr als 1 %.

Bei 105°C: Sättigung bei 250 mm Druck und 5,3 cm<sup>3</sup> adsorbierte Menge. Ändert sich bei dreifacher Druckerhöhung nicht mehr als 1 %.

Daraus geht hervor, dass bei höherer Temperatur nur die stärker ungesättigten Ni-Atome in der Oberfläche den Wasserstoff halten können, bei tieferen Temperaturen können es auch die weniger ungesättigten.

An diesen ungesättigten Stellen greifen auch die Katalysatorgifte an. Schon geringere Mengen an adsorbiertem  $\text{CO}$  als der Kapazität für Wasserstoffadsorption entspricht, vergiften die Hydrierung von Äthylen an  $\text{Cu}$ . Der wechselnde Grad der Oberflächenbesättigung der Katalysatoratome verursacht also eine wechselnde katalytische Wirksamkeit der Oberflächenatome. So konnte z.B. die Hydrierung von Propylketen an kolloidalen  $\text{Pt}$  durch geringe Mengen  $\text{CO}$  unterdrückt werden; dagegen verlief noch die Hydrierung von Piperonal und Nitrobenzol an dem vergifteten Katalysator. Durch weitere Zugabe von  $\text{CO}$  wurde erst die Hydrierung von Piperonal, schliesslich auch die von Nitrobenzol, vergiftet.

Hieraus geht hervor, dass die Menge der katalytisch aktiven Oberfläche durch die katalysierte Reaktion bestimmt wird. Es gibt alle Fälle zwischen dem, dass alle Atome der Oberfläche aktiv sind und dem, dass nur wenige Aktivität besitzen.

Aktivieren bedeutet die Menge der Oberflächenatome, die ungesättigt sind, vergrössern. Dieses ist zwar nur eine Hypothese, aber sie wird gestützt dadurch, dass für feinverteilte Stoffe die Reaktionswärmen grösser sind als für grobkristalline.

gez. Henkels.

Auszug aus

Schwab: Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik  
Abschnitt: Heterogene Katalyse.

*M. Petzold*  
*ev*  
*17.11.43*

2) Adsorption:

Allgemeines: Die Bindungskräfte in den festen (flüssigen) Phasen bewirken einen Zug nach innen, der sich in dem Bestreben nach Verkleinerung der Oberfläche, der Oberflächenspannung auswirkt. Produkt aus Oberflächenspannung und Oberfläche ist die freie Oberflächenenergie. Jeder Vorgang, der die Oberflächenspannung und damit die freie Oberflächenenergie erniedrigt, verläuft freiwillig. In diesem Sinne wirkt die Adsorption, da hierdurch die Bindungskräfte der Oberflächenatome des festen Körpers abgesättigt werden. Die Moleküle des adsorbierten Stoffes üben ausserdem noch anziehende Kräfte aus, wodurch u.U. mehrere Schichten adsorbiert werden; unter günstigen Bedingungen führt dies zur Kondensation (Kapillarkondensation). Für die Katalyse interessieren nur Vorgänge in der monomolekularen Adsorptionsschicht.

Adsorptionsisotherme: Aufstellung der Adsorptionsisotherme (Gleichgewichtsbedingung) aus kinetischen Überlegungen von Langmuir:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

$\sigma$  = der Bruchteil der Oberfläche, die mit adsorbierten Molekülen bedeckt ist,  $p$  = Gasdruck,  $k_1$  ist die Geschwindigkeit der Adsorption und ist der Zahl der gaskinetischen Stösse der Moleküle auf die Wand proportional, die mit  $\sqrt{T}$  ansteigt,  $k_2$  = Geschwindigkeit der Desorption, also proportional der Zahl der adsorbierten Moleküle, deren thermische Energie die Adsorptionswärme übersteigt;  $k_2$  ist also eine Exponentialfunktion der Temperatur

$$k_2 = k_0 \cdot e^{-\lambda/RT} \quad (\lambda = \text{Adsorptionswärme})$$

Führt man für  $\frac{k_1}{k_2}$  die Bezeichnung  $b$  ein ( $b = \frac{k_1}{k_0} \cdot e^{+\lambda/RT}$ )

so lautet die Gleichung der Isotherme:

$$\sigma = \frac{bp}{1+bp}$$

Die Gleichung konnte von Volmer auch auf thermodynamischen Wege erhalten werden, unabhängig von speziellen kinetischen Annahmen.

Ist die gleichzeitige Adsorption zweier Gase zu berücksichtigen, die sich gegenseitig verdrängen, wie es ja bei vielen katalytischen Reaktionen der Fall ist (auch bei der einfachsten Reaktion treten Ausgangsstoff und Ausgangsprodukt auf) so erhält man für jedes der beiden Gase eine Isotherme:

*7.11.43*

$$\theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}$$

542

$$\theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}$$

### Zustand des adsorbierten Stoffes in der Adsorptionsschicht:

Nach Volmer kann man in vielen Fällen die adsorbierte Gasschicht als ein auf der Oberfläche frei bewegliches zweidimensionales Gas behandeln; entsprechend der van der Waals'schen Theorie kann man hier eine Druckkorrektur einführen und kommt dann bei Steigerung der Adsorptionsdichte zu einer zweidimensionalen Flüssigkeit; das ist bereits der Übergang zur Kapillarkondensation. Bei starken Bindungskräften der Oberfläche können die adsorbierten Moleküle nicht mehr frei beweglich sein, sondern mehr oder weniger fest an den Gitterpunkten der festen Oberfläche haften und so einen zweidimensionalen Kristall bilden, wie durch Elektronenstrahl-Diagramme z.B. von  $H_2$  mit adsorbiertem  $H_2$  festgestellt wurde.

### Adsorptionswärme:

Direkte kalorimetrische Bestimmung der Adsorptionswärme  $\Delta$ . Es zeigt sich, dass  $\Delta$  bei verschiedenen Belegungsichte der Oberfläche verschieden ist; dies deutet auf eine energetische Ungleichwertigkeit der Oberfläche hin. "Aktive Zentren" bzw. Bezirke verschiedener Aktivität; dies erklärt auch die experimentell gefundenen Abweichungen von der Langmuir-Isotherme. Trotzdem ist es möglich, bei kinetischen Messungen an katalytischen Reaktionen mit konstantem  $\Delta$  zu rechnen, da es sich gezeigt hat, daß der Teil der adsorbierenden Oberfläche, an dem die Katalyse stattfindet, in sich energetisch gleichwertig ist; an den weniger aktiven Stellen fällt die Reaktionsgeschwindigkeit so stark ab, daß diese nicht mehr berücksichtigt zu werden brauchen. Zahlenwerte der Adsorptionswärmen 10-50 kcal; also Energien, die zwischen Verdampfungswärme und chemischen Bindungswärmen variieren.

### 2) Kinetik heterogener Reaktionen

Für die Kinetik der katalytischen Reaktion sind 5 Teilvorgänge in Betracht zu ziehen: 1. Diffusion der Ausgangsstoffe zum Katalysator; 2. Adsorption; 3. Umwandlung der Ausgangsstoffe in die Endstoffe in der Adsorptionsschicht; 4. Desorption der Reaktionsprodukte; 5. Wegdiffusion der Reaktionsprodukte. Der langsamste Vorgang ist geschwindigkeitsbestimmend. Es ergeben sich folgende kinetische Merkmale, je nachdem, welcher der Vorgänge 1 bis 5 geschwindigkeitsbestimmend ist:

|            |                                                                            |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Vorgang 1. | 1. Ordnung in Bezug auf die Ausgangsstoffe, geringe Temperaturabhängigkeit |
| " 2.       | verläuft meist unmeßbar rasch                                              |
| " 3.       | Nullte - 1. Ordnung, Temperaturabhängigkeit wie bei chemischen Reaktionen  |
| " 4.       | Nullte oder reziproke 1. Ordnung, großer Temperaturkoeffizient             |
| " 5.       | Nullte oder reziproke 1. Ordnung, geringer Temperaturkoeffizient           |

Transportvorgänge 1 und 5. können bei großtechnischer Katalyse oft den bestimmenden Einfluss haben, doch ist es bei Gasreaktionen meistens möglich, den Einfluss der Transportvorgänge auszuschalten. Ebenso kann man im allgemeinen mit eingestellten Adsorptionsgleichgewichten, jedenfalls an den für die Katalyse in Betracht kommenden aktivierten Stellen der Oberfläche rechnen. Daher ist der Vorgang 3 unter normalen Bedingungen als der geschwindigkeitsbestimmende anzusehen. Bei Reaktionen eines Ausgangsstoffes, z.B. monomolekularen Zerfallsreaktionen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der im Gleichgewicht adsorbierten Menge proportional sein. Hier sind zunächst die einfachen Grenzfälle der schwachen und starken Adsorption zu verzeichnen. Bei schwacher Adsorption ( $b p < 1$ ) ist die adsorbierte Menge und damit die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Druck:  $\frac{dx}{dt} = k p$

(1. Ordnung) (Beispiel: Zersetzung von  $H_2$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$  an Pt,  $SeH_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  an Au)

Bei starker Adsorption ( $b p > 1$ ) ist die Oberfläche vollständig bedeckt ( $\theta = 1$ ) und damit die adsorbierte Menge und mit ihr die  $R_k$ -Geschwindigkeit vom Druck unabhängig:  $\frac{dx}{dt} = k$  (0. Ordnung)

(Beispiel: Zersetzung von  $H_2$  an Au)

Bei mittelstarker Adsorption ist die vollständige Form der Adsorptionsisotherme anzusetzen:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{b p}{1 + b p}$$

was sich annäherungsweise auch durch die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot p^n$$

wiedergegeben lässt, worin  $n$  ein echter Bruch ist, also eine Ordnung, die zwischen der 0. und 1. liegt (z.B. Zerfall des  $SH_3$ ).

Die analogen Fälle sind bei Reaktionen zweier Ausgangsstoffe denkbar. Bei schwacher (linearer) Adsorption beider Ausgangsgase ist die  $R_k$ -Geschwindigkeit dem kinetischen Massenwirkungsgesetz, d.h. proportional, (Beispiel:  $H_2$ - $O_2$ - $H_2O$  an Porzellan, Hydrierung von  $C_2H_4$  an Cu bei hoher Temperatur). Wird ein Ausgangsstoff (1) schwach (linear), der andere (2) mittelstark adsorbiert, so lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{p_1 \cdot p_2}{(1 + b_2 p_2)^2} \text{ und geht bei konstantem } p_1$$

$p_2 = b_2$  durch ein Maximum (Hydrierung von  $\text{CO}_2$  an Pt) wird das Ausgangsgas 2 sehr stark adsorbiert ( $b_2 p_2 > 1$ ), so lautet die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{p_1}{p_2} \text{ d.h. (2) nimmt die Reaktion durch}$$

Verdrängung des Reaktionspartners (Beispiel  $\text{H}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{CO-O}_2$  an Pt). Bei höherer Temperatur wird das Gas (1) schließlich gar nicht mehr merklich adsorbiert, sondern stößt auf eine gesättigte Adsorptionsschicht des Gases (2), dessen Konzentration daher die Reaktionsgeschwindigkeit unbeeinflusst lässt; diese wird der Zahl der Stöße des Gases (1) auf die Oberfläche und damit dessen Konzentration proportional

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot p_1$$

#### Hemmung durch die Reaktionsprodukte.

Es kann der Fall eintreten, dass eines der Reaktionsprodukte so stark adsorbiert wird, dass das Ausgangsprodukt verdrängt wird und damit die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Umsatz abnimmt. Dies wurde z. B. bei der Wasserabspaltung aus Alkoholen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet; ein auftretender Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit konnte zum Verschwinden gebracht werden, wenn der entstehende Wasserdampf durch Reaktion mit  $\text{BaO}$  dauernd entfernt wurde; man erhielt dann nullte Ordnung, ein Beweis, dass der Geschwindigkeitsabfall nicht von der abnehmenden Alkoholkonzentration herrührte.

#### Reaktion zwischen zwei Gasen, die beide adsorbiert werden, ohne sich gegenseitig zu verdrängen.

Es sind Fälle aufgefunden worden, in denen 2 Gase, die beide adsorbiert werden, sich bei der Adsorption gegenseitig nicht beeinflussen; für jedes gilt, unabhängig vom vorhandenen Druck des anderen Gases eine eigene Adsorptionsisotherme. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also in solchen Fällen wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{p_1}{1 + b_1 p_1} \cdot \frac{p_2}{1 + b_2 p_2}$$

(Beispiele:  $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  an  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Als Erklärung muss man annehmen, dass die Katalysatoroberfläche aus zwei verschiedenen Arten besteht, deren jede eines der reagierenden Gase adsorbiert und an deren Grenze dann die Reaktion stattfindet.

Dieser Befund lässt auch den Schluss zu, dass ein und derselbe Katalysator verschiedenen Reaktionen gegenüber mit verschiedenen Teilbereichen seiner Oberfläche wirksam ist. Die kinetischen Messungen lassen ferner im Unterschied zu den Adsorptionmessungen den Schluss zu, dass die für eine bestimmte Reaktion wirksamen Oberflächenstellen unter sich energetisch gleichwertig sind (Bokenkantenatome).

### Temperaturkoeffizient und Aktivierungswärme.

Aus dem gemessenen Temperaturkoeffizienten ergibt sich die scheinbare Aktivierungswärme der Reaktion. Falls die Reaktion nullter Ordnung, also die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck unabhängig ist, ist die gefundene AE gleich der "wahren", d.h. sie bezieht sich nur auf die Umsetzung in der Adsorptionsschicht.

Ist dagegen die Reaktion von erster Ordnung, so setzt sich die gemessene scheinbare AE aus der wahren AE und der Adsorptionswärme zusammen.

### Herabsetzung der Aktivierungswärme.

Um die Reaktionsbeschleunigung durch den Katalysator zu verstehen, muss man annehmen, dass die AE der heterogenen Reaktion gegenüber der homogenen herabgesetzt ist, während eine Erhöhung der Stosszahl als Folge der Verdichtung allein zur Erklärung nicht ausreicht. Diese Erniedrigung hat man sich so zu denken, dass der zu überschreitende Energieberg (aktivierter Zustand) infolge der sehr hohen Adsorptionsenergie für den aktivierten Zustand erniedrigt ist gegenüber der homogenen Phase (H. Schenck bei Schweb S. 169). Die Erklärung für dieses Verhalten folgt aus der Natur des aktivierten Zustandes; sieht man diesen etwa in den freien Atomen, so kann man sich leicht vorstellen, dass diese infolge ihrer freien Valenz besonders stark adsorbiert werden. Auf diese Weise konnte man z. B. die Erniedrigung der AE der katalytischen Knallgasreaktion verständlich machen.

Andere Möglichkeiten zur Beschleunigung der Reaktion als die Herabsetzung der AE sind z. B. die Richtwirkung des Kontaktes, die dafür sorgt, dass die Moleküle mit der reaktionsfähigen Seite zusammenstossen, wodurch die Reaktionswahrscheinlichkeit beim Stoss ohne Änderung der energetischen Verhältnisse vergrössert wird.

### Selektive Katalyse:

Hierunter versteht man die Erscheinung, dass ein Katalysator von verschiedenen möglichen Reaktionen eines Substrates eine andere beschleunigt als irgend ein anderer Katalysator. Die Auswahl der zu beschleunigenden Reaktion kann entweder darin bestehen, dass von mehreren im Verlauf einer Umsetzung aufeinanderfolgenden Teilreaktionen eine bestimmte beschleunigt wird, oder dass von mehreren gleichzeitig nebeneinander möglichen Umsetzungen eine auf Kosten der anderen bevorzugt wird. Bei komplizierteren Reaktionen ist auch beides gleichzeitig möglich ( $\text{CO} + \text{H}_2$ -Reaktion). Ein Beispiel für solche Folgereaktionen ist die  $\text{H}_2$ -Abspaltung aus Alkohol an Tonerde. Hier tritt als Zwischenprodukt Äther auf, der unter günstigen Temperaturbedingungen als Hauptprodukt erhalten wird. Nebeneinander mögliche Reaktionen sind z.B.: die  $\text{H}_2$ - und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung aus Alkohol, von denen die erste an Tonerde, die zweite an aktiviertem Cu ausschliesslich verläuft. Es ist auch möglich, dass zwar an einem Kontakt beide Reaktionen beschleunigt werden, wobei dann das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen stark von den Herstellungsbedingungen des Kontaktes abhängen ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}_2$ ). Man kommt zu der Vorstellung, dass die verschiedenen

Reaktionen an verschiedenen Bezirken der Katalysatoroberfläche verlaufen, was z.B. dadurch bewiesen wird, dass man durch Zugabe bestimmter Stoffe den Katalysator für die eine Reaktion vergiften kann, während die andere unbeeinflusst bleibt; z.B. kann man durch Zugabe von Triphenyl Nickel für die Hydrierung aromatischer Ringe vergiften, während die Fähigkeit des Kontaktes, Olefine zu hydrieren, dadurch verloren geht. Äthylsulfid unterbindet auch diese Reaktion, während ~~man~~ nun immer noch Nitrokörper mit diesem Kontakt hydrierbar sind; dieser Prozeß wird erst durch  $H_2S$ -Zugabe verhindert.

### Der Zustand eines Katalysators.

Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von Herstellung und Vorbehandlung. Möglichst feine Verteilung, große Oberflächenentwicklung. Ein gewisses Maß hierfür ist die Adsorptionsfähigkeit. Verminderung der Gasadsorption bei Verminderung der Oberfläche durch Sinterung, d.h. Rekristallisation kleiner Körnchen und Vergrößerung des Materials weit unter dem Schmelzpunkt durch thermischen Platzwechsel und Selbstdiffusion. Hochaktive Kontakte sind im eingefrorenen instabilen Zustand. Modellvorstellungen der Kontakt-oberfläche mit Spitze und Kanten. Gitterpunkte hoher Energie (aktive Stellen), von denen nur eine ganz bestimmte Art für die katalytische Wirkungsverantwortlich ist. Ein Vergleich der Abnahme der Adsorptionswärme bei zunehmender Belegungsichte mit dem Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktion in unimolekularen Schichten zeigt, dass entgegen den aus den Adsorptionmessungen zu erwartenden Verhältnissen, die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einer bestimmten temperaturunabhängigen Belegungsichte konstant bleibt, um dann plötzlich stark abzufallen; d.h. es existiert eine bestimmte Anzahl von Zentren gleicher hoher Aktivität, die den überwiegenden Teil der Reaktion tragen; gegen diese können die anderen mit geringerer Aktivität vernachlässigt werden; erst wenn die 1. Art von Zentren vergiftet sind, fallen andere Zentren merklich ins Gewicht. Das ist der Grund dafür, dass kinetische Messungen so gut konstante Eigenschaften für die Oberflächen ergeben, während diese nach den Adsorptionen weitgehend inhomogen sind. Aus theoretischen Überlegungen lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Herstellungs- bzw. Vorbehandlungstemperatur des Kontaktes ableiten, falls die Katalysatoroberfläche bei dieser Temperatur statistisches Gleichgewicht erreicht hat.

Mischkatalysatoren: Definition: Der Katalysator ist aus 2 oder mehr Bestandteilen derart zusammengesetzt, dass das während der Katalyse bestehende Mengenverhältnis diese Bestandteile von vornherein bei der Herstellung des Katalysators willkürlich bestimmbar ist. Verstärkereffekt; Trägerwirkung: Der Mischkatalysator ist aktiver als die Summe seiner Einzelbestandteile. Die Aktivität der Oberfläche (Gehalt an aktiven Zentren) wird durch den Verstärker vermehrt. Auch hierbei zeigt sich wieder, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich mehr erhöht wird als die Adsorption. Direkte Messungen von Adsorptionswärmen an verstärkten Kontakten zeigen erhöhte Werte bei gleicher Belegungsichte, also eine Zunahme des aktiven Bruchteils. Mischkatalysatoren

sind auch ~~gegenüber~~ gegen Überhitzungen stabiler; Verhinderung der Sinterung durch die Fremdkomponente. Es ist auch möglich bei Reaktionen zwischen mehreren Ausgangsstoffen, dass die eine Komponente den einen Ausgangsstoff, die andere den anderen adsorbiert. Reaktion tritt dann an den Grenzlinien der verschiedenen Katalysatorphasen ein, sodass also die Verteilung der Komponenten an der Oberfläche ausschlaggebend ist.

#### Heterogene Kettenkatalyse:

Wenn eine Reaktion in homogener Phase über Reaktionsketten verläuft, kann ein fester Stoff diese Reaktion auch durch heterogene Erzeugung von Kettenträgern, die von der Wand in den Gasraum entweichen können beschleunigen bzw. ermöglichen (Kettenauslösung von der Wand her).

gez. v. Müffling.