

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Recherches de REP sur les systèmes catalytiques platine-charbon
Autor: Nicolau, Claude / Thom, Hans G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739619>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 29.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Recherches de REP sur les systèmes catalytiques Platine-Charbon

par Claude NICOLAU¹ et Hans G. THOM

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen
Akademie der Wissenschaften zu Berlin, AB Physik

Zusammenfassung.

ERP-Untersuchungen an Pt-C-Katalysatoren.

Pt-C-Katalysatoren mit 5% Pt und 95% C wurden hinsichtlich ihrer magnetischen und chemischen Eigenschaften untersucht.

Aktive Katalysatoren besaßen ein ERP-Signal mit $g = 2.00$, $\Delta H_{\frac{1}{2}} = 2$ Gauss und Intensitäten von 10^{17} - 10^{18} Spins/g.

Bei thermischer Behandlung dieser Systeme wurden zwei Typen von ERP-Signalen mit unterschiedlicher Linienbreite und unterschiedlichen G-Faktoren beobachtet.

Gleichzeitige Aktivitätssmessungen ergaben eine Parallelität zwischen der Intensität der schmalen ERP-Signale und den katalytischen Eigenschaften der Pt-C-Katalysatoren bei der Hydrierung der Crotonsäure und des *p*-Nitroanisols.

Magnetochemische Messungen deuten darauf hin, dass Pt komplex mit den C-Atomen gebunden ist. Das entspricht der ursprünglich aufgestellten Hypothese hinsichtlich der Struktur der Pt-C-Systeme.

Pendant ces dernières années de nombreux travaux ont été consacrés à l'utilisation de la méthode de Résonance Electronique Paramagnétique (REP) à l'étude des catalyseurs et des processus catalytiques [1].

Nous-mêmes, avons dirigé nos recherches vers la catalyse et notamment vers l'étude des catalyseurs solides. Les résultats obtenus jusqu'à présent permettent de mieux comprendre les particularités structurales et électroniques des systèmes étudiés.

Ce papier est consacré aux résultats obtenus à l'étude des catalyseurs Pt-C et de certains processus catalytiques se déroulant sur ces systèmes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le spéctromètre utilisé fonctionnait à $v = 9,30$ kMc. Nous utilisions le montage en supérvhétérodyne, avec inscription automatique des spectres.

¹ En congé de l'Institut de Physique Atomique, Bucarest.

Les mesures étaient faites à la température ambiante. Les systèmes étudiés étaient des catalyseurs Pt-C en différents rapports de concentrations allant de 1—5% Pt.

Les substances étaient contenues dans des tubes minces de verre. Ces tubes étaient introduits dans le résonateur rectangulaire de type H₀₁₂.

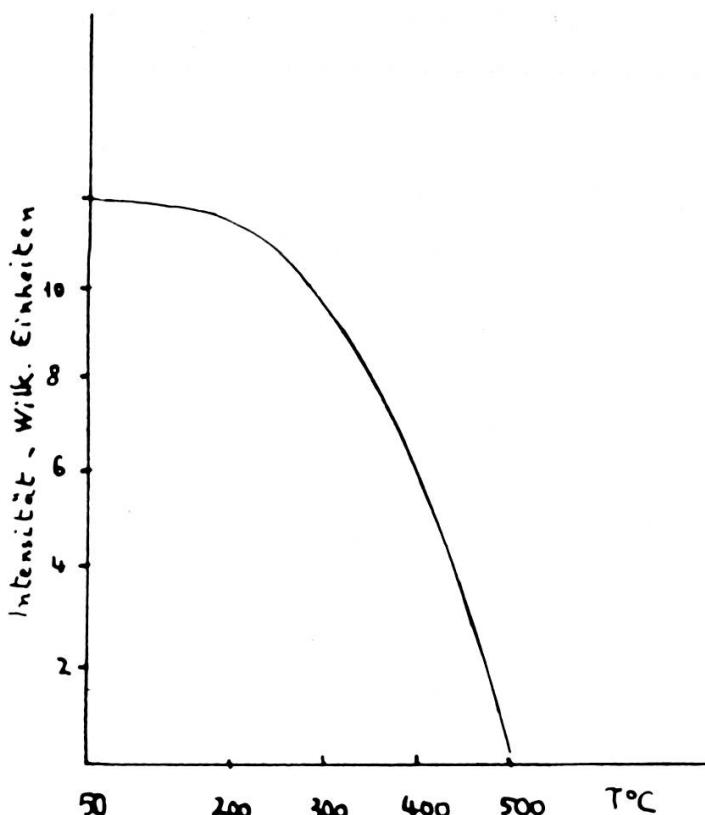


Fig. 1 a

Diminution de l'intensité des signaux « minces » de REP
en fonction de la température de chauffage.

Les détails de l'obtention de ces catalyseurs se trouvent dans des publications antérieures (2,5).

Les systèmes cités possédaient une ligne de REP mince (2—5 Gauss), un facteur-g de 2,0034 et des intensités variant entre 10^{17} spins impairs/g pour le catalyseur à 5% de Pt et 10^{14} s.i/g pour le catalyseur à 1% de Pt [2].

L'activité catalytique d'un système est sensiblement influencée par le traitement thermique appliqué au catalyseur. Afin de se rendre compte

de la nature de cette influence exercée sur les propriétés catalytiques des systèmes Pt-C, nous avons chauffé ces catalyseurs en contact avec l'air, à des températures comprises entre 50 et 1000° C et ensuite mesuré leurs spectres de REP. On obtenait deux séries de lignes [3]:

1. entre 50 et 500° C on observait une ligne de REP mince (2—6 G) ayant le facteur-g 2,004,
2. en partant de 300° C on observait simultanément une ligne large (1500 G) ayant le facteur-g très déplacé vis-à-vis du DPPH (2,5—3,0).

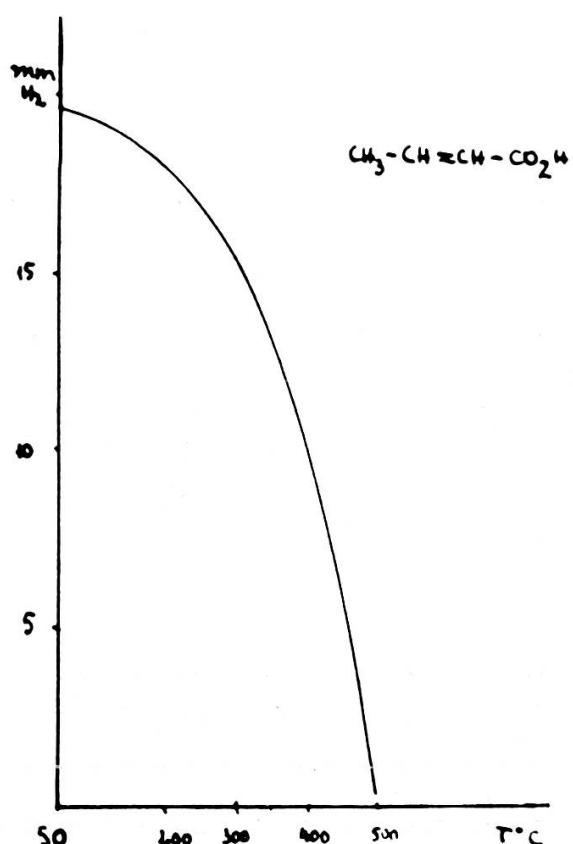


Fig. 1 b

Diminution de l'activité catalytique du catalyseur Pt-C
fonction de t° de chauffage du catalyseur.
l'acide crotonique

Tandis que les lignes minces disparaissaient à 500° C les lignes « larges » subsistaient jusqu'à 900° C.

Des mesures de susceptibilité magnétique nous ont montré que la susceptibilité magnétique du système Pt-C n'était pas la somme des sus-

ceptibilités du C et du Pt mais que le paramagnétisme de ce système était beaucoup plus élevé (au lieu de $\chi g_{Pt+C} = 0,8 \cdot 10^{-6}$ on retrouvait $\chi g_{Pt-C} = 2,77 \cdot 10^{-6}$) [4].

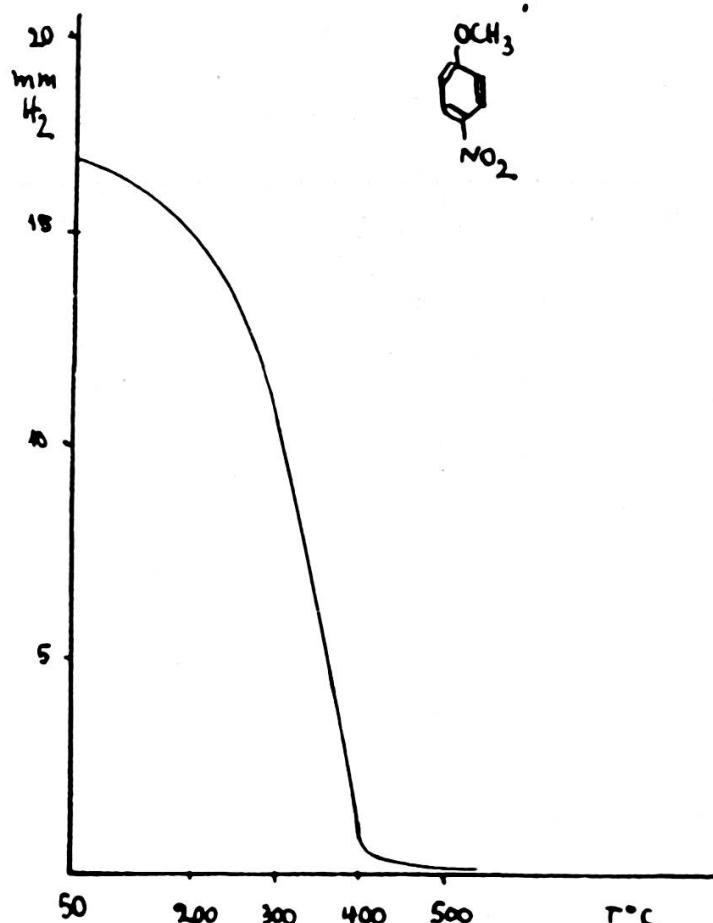


Fig. 1 c

Diminution de l'activité catalytique du catalyseur Pt-C
fonction de la t° de chauffage du catalyseur.
p-nitroanisol

Ces résultats ont été confirmés par Smidt et Geuss [6].

Finalement, afin d'apprendre s'il existait une relation entre la concentration des spins libres et leur état dans le catalyseur d'une part et l'activité catalytique de ce dernier d'une autre, nous avons entrepris une série de mesures d'activité catalytique des systèmes Pt-C [5].

On utilisait un catalyseur Pt-C (5% Pt) à l'aide duquel on hydrogenait l'acide crotonique ($\text{CH}_3\text{---CH}=\text{CH---CO}_2\text{H}$) et le *p*-nitroanisol.

Le catalyseur utilisé était chauffé avant la réaction à des températures allant de 50 à 1000° C.

La figure 1 représente la diminution de l'intensité des signaux « minces » de REP ainsi que de l'activité catalytique en fonction de la température de traitement des catalyseurs.

DISCUSSION

Les résultats obtenus suggèrent l'existence d'une certaine structure des catalyseurs Pt-C, structure qui est modifiée par le traitement thermique.

En effet, au-dessus de 500° C la formation du graphite est assez rapide et intense, ce qui est prouvé aussi par des mesures de conductibilité électrique [3].

Néanmoins le charbon actif possède dans sa structure de nombreux plans graphitiques.

Tenant compte du fait que l'intensité du signal de REP dépend de la concentration de Pt et que la susceptibilité magnétique des catalyseurs Pt-C n'est pas la somme $\chi_{gPt} + \chi_{gC}$, nous croyons à l'existence d'une structure « pseudo-sandwich » formée par les cycles graphitiques et le Pt comme atome central.

La structure étant, pour des raisons géométriques, incomplète le Pt serait capable de donner un électron qui engendrerait le spectre de REP.

Un tel électron devrait être délocalisé afin de produire les lignes minces que nous venons de décrire.

Le signal mince paraît être en relation directe avec l'activité catalytique des systèmes Pt-C.

En effet, on observe la même dépendance de la t^o et de l'intensité, c'est-à-dire de la concentration des spins impairs et de l'activité des catalyseurs Pt-C lors de l'hydrogénéation de l'acide crotonique et du *p*-nitroanisol.

Lorsque le signal mince disparaît en conséquence du traitement thermique, l'activité catalytique devient nulle.

Tenant compte du fait que la surface BET des catalyseurs Pt-C augmente en général avec la t^o de traitement [7], et celle du Pt ne varie pas entre 50 et 500° C [8], il est probable que ce facteur ne puisse influencer de manière négative l'activité catalytique.

Il reste donc le facteur électronique à envisager.

Cependant, certains aspects géométriques jouent aussi un rôle. La

graphitisation avancée du charbon à partir de 400° C aboutit probablement à la formation de structures « sandwich » complètes et nous supposons que c'est pour cette raison que l'activité catalytique diminue.

BIBLIOGRAPHIE

1. O'REILLY, *Adv. Catalysis XII*, 31 (1960).
 2. NICOLAU, Cl., H. G. THOM, E. POBITSCHKA, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1430 (1959).
 3. NICOLAU, Cl., H. G. THOM, *Z. anorg. allg. Chem.*, 303, 133 (1960).
 4. HABERDITZL, W., Cl. NICOLAU, *Naturwiss.*, 47, 252 (1960).
 5. NICOLAY, Cl., P. VENKER, E. POBITSCHKA, *Z. anorg. allg. Chem.* (1960), (sous presse).
 6. SMIDT, J., H. GEUSS, *Comm. pers. Geelen* (1961).
 7. NICOLAU, Cl., *Z. anorg. allg. Chem.*, 303, 127 (1960).
 8. SPENADEL, L., M. BOUDART, *J. phys. Chem.*, 64, 204 (1960).
-