

B e r i c h t

für das Jahrbuch der Sächsischen Akademie der Wissenschaften
zu Leipzig

Forschungsauftrag: Kristallstruktur und Katalyse

Berichtszeit: 1960 - 1962

Im Rahmen dieses Forschungsauftrages wurden drei Unterthemen bearbeitet:

Untersuchungen zum Problem oxidischer Skelettkontakte,

Untersuchungen über den Einfluß der Kristallstruktur des Zinkoxides auf
seine Eigenschaften als Dehydrisierungskatalysator und

IR-spektroskopische Untersuchungen über die Art der Wasserbindung im
Aluminiumoxid.

In den Arbeiten zu dem erstgenannten Thema war zu prüfen, ob sich das RANEY-Prinzip
auch auf Mischhydroxide des Aluminiums mit Zn, Mg, Cd, Ni und Ca anwenden läßt
und ob auf diesem Wege für die Dehydratisierung von Alkoholen aktive Al_2O_3 -
Skelett-Kontakte zu gewinnen sind. Es war dabei gleichzeitig beabsichtigt, unse-
re Kenntnisse über die Struktur solcher Mischhydroxide und über die Vorgänge beim
Herauslösen der $Me(OH)_2$ -Komponente zu erweitern.

Als Extraktionsmittel dienten wässrige Lösungsmittel: Musprattsche Lösung (Ammo-
niumchlorid, Ammoniak und Wasser), gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung und Blau-
säure-Ammoniumchlorid-Pufferlösung. Sie wurden der Löslichkeit der $Me(OH)_2$ -Kom-
ponente entsprechend eingesetzt. Die Extraktion in nichtwässrigen Medien ist
Gegenstand einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit.

Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen konnte zunächst sichergestellt werden,
daß die o.a. Mischhydroxide $Al(OH)_3 \cdot 4(Me(OH)_2)$ - sie wurden durch kontrolliertes
Fällen der Mischsalzlösungen mit Natronlauge erhalten - eine Schichtenstruktur be-
sitzen. Aus der Tatsache, daß das Mischungsverhältnis in weiten Grenzen variabel
ist und die Löslichkeit des Aluminiumhydroxides sehr groß ist (sie beträgt in
Musprattscher Lösung maximal 41,5 mg Al_2O_3/l . in konzentriertem Ammoniak 59,0 mg

$Al_2O_3/1$, während die Löslichkeit von kristallisiertem Aluminiumhydroxid bei den gleichen Bedingungen unterhalb der Nachweisgrenze liegt) läßt sich in Übereinstimmung mit den DS-Röntgenaufnahmen auf ungeordnete Aluminiumhydroxid-Schichten zwischen geordneten $Me(OH)_2$ -Schichten schließen. Weiterhin ergab sich, daß die Mischhydroxide auch beim Vermischen der frisch gefällten reinen Hydroxide entstehen. Offenbar bilden sich in einer Mischung aus frisch gefällten, amorphen Hydroxiden zunächst Schichten aus $Me(OH)_2$, die das zwischen ihnen eingeschlossene Aluminiumhydroxid an der Bildung eigener Alterungsprodukte hindern.

Alle Versuche, durch Herauslösen der zweiwertigen Komponente aus dem Mischhydroxid die aufgelockerte Struktur des Aluminiumhydroxides als Mischkristallskelett zu erhalten, schlugen fehl. Es konnte sowohl röntgenografisch (Kleinwinkelstreuung) als auch elektronenmikroskopisch stets eine grundlegende Umwandlung der Ausgangsstruktur festgestellt werden. Die großen, blättchenförmigen Mischhydroxidteilchen zerfallen, und aus dem amorphen Hydroxidgel entstehen die wesentlich kleineren charakteristischen Somatoide des Bayerits bzw. Böhmits. Dabei läßt sich durch Einstellung geeigneter Extraktionsbedingungen der Umwandlungsvorgang willkürlich zu Bayerit oder Böhmit lenken. Unseren Untersuchungsergebnissen nach wird bei der Extraktion mit Musprattscher Lösung neben den zweiwertigen Metallhydroxiden, deren Kationen durch Ammin-Komplexbildung laufend aus dem Gleichgewicht entfernt werden, auch Aluminiumoxid -wahrscheinlich als Ammoniumaluminat- langsam mit aufgelöst. Dieses hydrolysiert dann entweder zu Bayerit oder Böhmit. Nach der Extraktion bleiben geringe Mengen an zweiwertigen Kationen im Aluminiumhydroxid zurück (1 - 4 %). Unter Extraktionsbedingungen gefällte Bayerite und Böhmite enthalten die gleichen Mengen an zweiwertigen Metallkationen.

Die katalytische Wirksamkeit des bei $600^\circ C$ an Luft vorerhitzten Extraktionsrückstandes hinsichtlich der Dehydratisierung von Isopropanol sinkt in der Reihenfolge der Komponenten Zn, Ni, Cd, Mg, Ca. Der basische Charakter der genannten Metalle nimmt in der gleichen Richtung zu. Dieser Zusammenhang stützt die Auffassung, daß die dehydratisierende Wirkung des Aluminiumoxides auf "saure Zentren" an der Kontaktfläche zurückzuführen ist, welche in der o.a. Reihenfolge in zunehmendem Maße blockiert werden. Die ausschlaggebende Bedeutung solcher "saurer Zentren" für die katalytische Wirksamkeit des Aluminiumoxides hatte sich aus vorangegangenen Arbeiten ergeben. Sie sind offenbar auf nur tetraedrisch koordinierte Aluminiumionen und deren polarisierende Wirkung auf sorbiertes Wasser bzw. auf OH-Gruppen zurückzuführen.

Es ist in diesem Zusammenhang auffällig, daß ein γ -Aluminiumoxid mit einem Zinkgehalt zwischen 3 und 8 % eine größere katalytische Wirksamkeit aufweist als reines γ -Aluminiumoxid, obwohl letzteres eine größere Oberfläche besitzt. Sicherlich wird dieser Umstand auf die Ausbildung einer günstigen Porengrößenverteilung und auf die geringe Basizität des Zinks gegenüber den anderen Zusatzkomponenten Ni, Cd, Mg und Ca zurückzuführen sein. Ob außerdem eine synergetische Verstärkung eine Rolle spielt, die von Störungen der Koordination des Aluminiumions herrühren könnte, welche durch den Einbau des Zinks entstanden ist, läßt sich an Hand der bisher vorliegenden Messergebnisse nicht entscheiden.

Die Untersuchungen am Zinkoxid wurden mit der Zielsetzung ausgeführt, Kenntnis über das Wesen der dehydrierenden Eigenschaften dieses Oxides zu erlangen. Die Arbeiten erfolgten unter dem Aspekt, vielseitige Untersuchungen an oberflächenarmen Präparaten durchzuführen, die sich nur durch ihre Struktur unterscheiden, wobei neben den rein geometrischen Größen insbesondere der elektronischen Struktur der Katalysatorrandschicht Augenmerk geschenkt werden sollte.

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Füllen einer Zinkchlorid-Lösung mit Piperidin und anschließendes 8-stündiges Erhitzen des angefallenen Hydroxid-Oxid-Gemisches bei Temperaturen von 300°C (ZnO 3), 400°C (ZnO 4) ... 1000°C (ZnO 10).

Zur Ermittlung der Präparatstruktur wurden folgende Untersuchungsmethoden herangezogen: Röntgenografische Messungen (Gitterstörungen, Gitterverzerrungen, Primärteilchengrößen nach der Methode von Debye-Scherrer und dem Zählrohrgeometrierverfahren), Bestimmung der Abweichung von der Stöchiometrie, Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, Oberflächenmessungen nach BET, Glühverlustbestimmungen, DTA-Untersuchungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität erfolgte nach der quasi-statischen Methode. Als Testreaktion diente die Isopropanoldehydrierung, als Aktivitätsmaß wurde die auf die Oberflächeneinheit bezogene Geschwindigkeitskonstante der eigentlichen Umsetzung an der Katalysatoroberfläche benutzt. Ihre Bestimmung erfolgte so, daß sie von Sorptionsvorgängen unbeeinflusst bleibt.

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Es existiert ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Abweichung von der Stöchiometrie (Gehalt an atomarem Zink) und der katalytischen Aktivität. Diese Aussage befindet sich in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, wonach der Ablauf der katalytischen Reaktion durch Sauerstoffchemisorption gehemmt wird und entspricht im Rahmen der Elektronentheorie der Katalysen den allgemeinen Vorstellungen über die Dehydrierung von Alkoholen (Akzeptorreaktionen). Im Hinblick auf den speziellen Fall der Isopropanoldehydrierung an

Zinkoxid stützen die Ergebnisse den von K. Hauße angegebenen Mechanismus.

2. Kinetische Untersuchungen ergeben, daß sich der Reaktionsablauf durch die Beziehung

$$v = k \cdot \Theta = \frac{k \cdot k_J \cdot p_J}{1 + k_A p_A + k_J p_J}$$

Index J: Isopropanol
 Index A: Aceton
 p: Partialdruck
 Θ: Bedeckungsgrad für Isopropanol

gut beschreiben läßt. Es liegt im Grunde genommen eine Reaktion nullter Ordnung vor, wobei die arbeitende Katalysatoroberfläche durch Sorption des mit fortschreitender Reaktion in zunehmendem Umfang entstehenden Acetons ständig verkleinert wird. Dadurch erhält die Reaktion ihren Gesamtdruck-Zeit-Verlauf nach dem Gesicht einer Reaktion erster Ordnung.

3. Aktivierungsenergie und Aktionskonstante der katalytischen Reaktion nehmen mit steigender Vorerhitzungstemperatur der Präparate im großen und ganzen zu. Im Gebiet der Präparate ZnO 5 - 6 zeigt diese Funktion einen Haltepunkt; beim Übergang von Präparat ZnO 9 zu ZnO 10 einen Abfall. Da die Meßwerte auch in diesem Gebiet das Kompensationsgesetz (Cremersche Beziehung) gut erfüllen, kann man die genannten Unstetigkeiten auf Aktivierungserscheinungen in der Präparateoberfläche zurückführen.
4. Die Strukturänderungen in der Präparatfolge ZnO 3 bis ZnO 10 lassen erkennen, daß der mit zunehmender Erhitzungstemperatur ablaufende Alterungsprozeß bei etwa 500°C (Beginn der Oberflächendiffusion) und 900°C (Parrmann-Temperatur) unterbrochen wird. Das Gesamtbild der Ergebnisse der Strukturbestimmungen entspricht in mancher Hinsicht den von G.F. Mittig vertretenen Auffassungen über den Fritungsverlauf von Oxiden und befindet sich in Übereinstimmung mit dem unter 3. mitgeteilten Befund.
5. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit lassen einen starken Einfluß von chemisorptionsbedingten Randschichterscheinungen erkennen, da in Übereinstimmung mit den Ergebnissen und Auffassungen anderer Autoren in erster Linie Oberflächenleitfähigkeit vorliegt. Einen deutlichen Zusammenhang zwischen Gehalt an atomarem Zink und elektrischer Leitfähigkeit findet man nur bei den hochoerhitzten Präparaten, weil lediglich unter diesen Bedingungen eine hinreichend rasche Einstellung des Gleichgewichtes der thermischen Dissoziation des Zinkoxides zwischen Festkörper und umgebender Gasatmosphäre erfolgen kann. Die Bestimmung des Gehaltes an überschüssigem Zink hat sich als eine Methode erwiesen die geeignet ist, qualitative Zusammenhänge zwischen Halbleitereigenschaften und katalytischer Aktivität des Zinkoxides aufzudecken. Für weitergehende Untersuchungen quantitativer Art müßten Meßmethoden herangezogen werden,

welche die elektronischen Eigenschaften speziell der Randschicht beschreiben, die sich je mehr oder weniger von denen des Kristallinneren unterscheiden werden. Unter dieser Zielsetzung sind Untersuchungen mit Hilfe von Chemisorptionswärmemessungen aufgenommen worden. Das zunächst entwickelte und aufgebaute adiabatisch arbeitende Kalorimeter gestattete es, bei Arbeitstemperaturen von maximal 180°C Wärmefreigungen mit $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ cal Genauigkeit zu messen. Das Gerät ist für kleine Substanzmengen ausgelegt (1-2 g). Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermistor, die Eichung auf elektrischen Wege. Die Adiabasie wird durch einen evakuierten Metallmantel gewährleistet, dessen Temperatur durch eine regelbare elektrische Heizung der Temperatur des Kalorimetergefäßes automatisch nachgeführt wird.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß die Wärmefreigungen, die bei der Chemisorption von Sauerstoff an Zinkoxid auftreten, zwar außerordentlich gering sind, daß sich aber doch bei Präparaten verschiedener spezifischer katalytischer Aktivität Unterschiede in den Chemisorptionswärmern erfassen lassen. Andererseits ergab sich, daß die Sorption bei 150°C noch nicht mit befriedigender Geschwindigkeit abläuft. Das Kalorimeter wurde deshalb so umkonstruiert, daß die Arbeitstemperatur auf ca. 350°C gesteigert werden kann. Eine neu entwickelte Impuls-widerstandsmesseinrichtung ermöglicht die Temperaturmessung auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ cal und verbessert im Verein mit einer vervollkommenen Steueranlage für den adiabatischen Mantel die Empfindlichkeit des Kalorimeters auf ca. $2 \cdot 10^{-4}$ cal. Eine prinzipielle Neuerung besteht darin, daß man im Kalorimeter selbst die katalytische Reaktion an der zu untersuchenden Probe ablaufen lassen kann. So ist zu gewährleisten, daß sich die Sorptionswärmemessungen stets auf ein und denselben Oberflächenzustand, und zwar den maximaler katalytischer Aktivität der Probe, beziehen. Die Apparatur steht kurz vor ihrer Fertigstellung, so daß mit systematischen Untersuchungen bald begonnen werden kann.

Die Arbeiten am Aluminiumoxid erfolgen mit der Zielsetzung, durch IR-spektroskopische Untersuchungen über die Art der Wasserbindung an der Festkörperoberfläche Beziehungen zu der für die dehydratisierende Wirkung dieses Oxides verantwortlichen Oberflächenazidität zu finden. Zunächst wurden als orientierende Messungen einige Aluminiumhydroxide und deren Temperprodukte unter Anwendung verschiedener Präparationsverfahren (KBr-Preßtechnik, Suspendieren in Paraffinöl, selbsttragende Scheiben, Aufstäuben von Pulver auf Trägerscheiben) untersucht. Dabei ergab sich, daß hygroskopische Proben in der Zeit zwischen Herstellung und Messung in allen Fällen soviel Wasser aufnehmen, daß die Aufspaltung der OH-Valenzschwingungsbande nicht mehr beobachtet werden kann, die für die Charakterisierung der verschiedenartig sauren Zentren an der Oxidoberfläche von maßge-

bender Bedeutung ist. Es machte sich also notwendig, eine Kuvette zu entwickeln und zu bauen, welche so eingerichtet ist, daß man die Proben direkt nach oder noch während des Temperns spektroskopisch untersuchen kann, ohne daß die Substanz mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Nach Voruntersuchungen hinsichtlich einer geeigneten Präparationstechnik und des für den Bau der Kuvette zu verwendenden Materials sowie Klärung der Heizungs- und Dichtungsprobleme wurden mehrere, verschiedenen Arbeitstechniken angepasste Kuvetten entwickelt und gebaut, die diesen Anforderungen genügen. Als geeignete Präparationsmethode für die Messungen in solchen Kuvetten erwies sich ein Schlämverfahren, das es gestattet, bestimmte Teilchengrößen auszusortieren, womit sich günstige Aufnahmebedingungen ergeben. Die Anwendung dieser Technik erfordert eine waagerechte Probenhalterung im Meßgerät. Da diese in UR 10 nicht vorgesehen ist, mußte in Zusammenarbeit mit dem VEB Carl Zeiss, Jena, zur Umlenkung des Strahlenganges eine Spiegeleinrichtung geschaffen werden. Die zu untersuchenden Proben (fein- und grobteiliger Böhmit und Bayerit sowie Hydrargillit) sind bereits hergestellt, so daß mit systematischen Untersuchungen begonnen werden kann.