

dig, zwei verschiedene (offenbar schnell ineinander übergehende) Isomere von Azulen zu postulieren, die vermutlich zwei verschiedenen Formen des siebengliedrigen Rings zuzuschreiben sind.

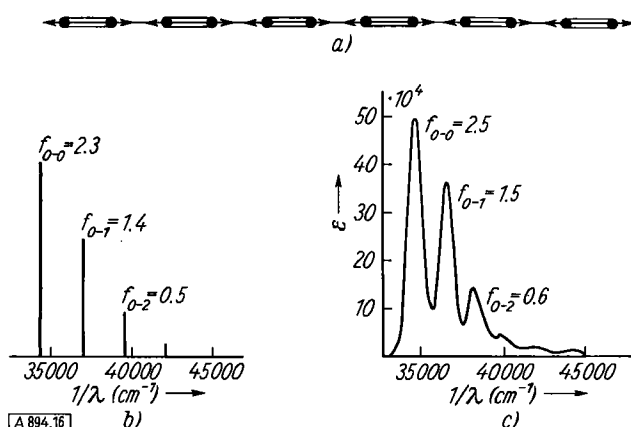


Abb. 16. Polyacetylen mit $j = 6$. a) Schwingung des Molekülgerüsts nach Elektronensprung. b) Berechnete Lagen und Oszillatorenstärken der verschiedenen Schwingungsteilbanden. c) Beobachtete Absorptionskurve und gemessene Werte der Oszillatorenstärken der verschiedenen Schwingungsgipfel

Im Falle der Polyene und Polyacetylene nimmt nach Abschnitt A 4 bei Anregung des Moleküls die π -Elektronendichte in den Einfachbindungen zu, in den Doppel- bzw. Dreifachbindungen ab. Die Gleichgewichtslängen der Einfachbindungen nehmen somit ab, diejenigen der Doppel- bzw. Dreifachbindungen zu, so daß die in Abb. 16a am Beispiel von Dodekahexain angedeutete Normalschwingung angeregt wird. Aus der Frequenz dieser Normalschwingung ergibt sich der Abstand zwischen benachbarten Gipfeln, und aus dem Betrag der erwähnten Änderung der Gleichgewichtsatomabstände läßt sich die Intensität (Oszillatorenstärke f_{0-v}) jedes Gipfels ermitteln. Das Ergebnis der quantitativen Betrachtung⁵⁾ ist Abb. 16b zu entnehmen. In Abb. 16c sind die beobachtete Absorptionskurve und die daraus folgenden f_{0-v} Werte gegeben. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung von

Theorie und Experiment festzustellen. Wie bereits Platt³²⁾ auf Grund einer qualitativen Betrachtung festgestellt hatte, ist die auffallende Schwingungsstruktur der Polyen- und Polyacetylenpektren eine experimentelle Stütze für die Richtigkeit der in Abschnitt A 3 erwähnten Auffassung, wonach in einem langkettigen Polyen ein ebenso ausgeprägter Unterschied zwischen alternierend auftretenden langen und kurzen Bindungen vorhanden ist wie in Butadien.

In den betrachteten Fällen erfolgt die Schwingung in der Kettenrichtung bzw. im Molekülinneren; die schwingenden Atome beklopfen keine Lösungsmittelmoleküle; es tritt also keine wesentliche Dämpfung der Schwingung durch Übertragung der Schwingungsenergie auf das Lösungsmittel ein. Es wird daher eine ausgeprägte Schwingungsstruktur beobachtet.

Andere Verhältnisse liegen bei den symmetrischen Cyaninfarbstoffen vor, so im Farbstoff VII. Nach dem verfeinerten eindimensionalen Modell ergibt sich, daß die Längen der Bindungen, die das Atom in der Mitte der Kette mit den Nachbaratomen bildet, bei Anregung des Moleküls zunehmen. Das Atom in der Mitte beginnt also um die neue Gleichgewichtslage, d. h. in der Molekülebene senkrecht zur Kettenrichtung, zu schwingen; die Schwingungsenergie wird in diesem Fall durch Beklopfen der umgebenden Lösungsmittelmoleküle dissipieren. Die Schwingung kann sich nicht ausbilden. Man erwartet eine Bande ohne Schwingungsstruktur, aber von ähnlicher Breite wie die Gesamtbande im Falle der Polyacetylene. Eine solche Bande wird tatsächlich beobachtet^{33, 34)}.

In wenigen symmetrischen Cyaninen besitzt die Bande Schwingungsstruktur³⁵⁾. Es zeigt sich, daß in diesen Sonderfällen das Molekül so gebaut ist, daß die mesomere Kette durch Seitengruppen nach außen hin abgeschirmt ist. Es ist anzunehmen, daß dadurch eine Dissipation der Schwingungsenergie stark behindert wird.

Eingegangen am 23. Juni 1958 [A 894]

³²⁾ J. R. Platt, J. chem. Physics 25, 80 [1956].

³³⁾ Beim Farbstoff VII (einem Fall, bei dem eine Bandenverbreiterung infolge Vorliegens eines cis-trans-Isomerengemisches ausgeschlossen werden kann, da dem Molekül aus sterischen Gründen allein die all-trans-Form zugeschrieben werden muß) beträgt die Halbwertsbreite der Bande in Methanol nach Messungen von Brooker³⁾ 2400 cm^{-1} , während die Gesamtbande im Falle der Polyacetylene nach Messungen von Bohlmann³⁵⁾ eine Halbwertsbreite von 2600 bis 3100 cm^{-1} aufweist.

³⁴⁾ Auf Grund des Fehlens einer Schwingungsstruktur der Bande der symmetrischen Cyanine kann somit nach unserer Auffassung und entgegen der Auffassung von Platt³²⁾ nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß hier die Bindungslängen beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand konstant bleiben.

³⁵⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 63, 657 [1953].

³⁶⁾ L. G. S. Brooker u. P. W. Vittrum, J. Photograph. Sci. 5, 71 [1957].

Kontaktkatalytische Verstärkung durch dotierte Träger

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB, Dr. J. BLOCK und Dr. DIETRICH SCHULTZE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Werner Kuhn, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet

Die katalytische Dehydrierung gasförmiger Ameisensäure wird an Nickel-, Kobalt- und Silber-Filmen, die auf Al_2O_3 -Träger aufgedampft sind, untersucht. Die n-Leitung der Al_2O_3 -Träger ist durch Dotierung erhöht oder vermindert. Die für die Ameisensäure-Dehydrierung am Metall erforderliche Aktivierungsenergie steigt bei Ni-, Co- und Ag-Filmen von ca. 10 bis 100 Å Stärke mit der n-Leitung im Trägermaterial. Aus parallelen magnetischen Untersuchungen an gleichartigen Nickel-Filmen wird auf die mit zunehmender Elektronendichte im Träger zunehmende Spinkompensation im 3d-Band des Nickels geschlossen. Die Annahme einer elektronischen Wechselwirkung zwischen Träger und Katalysator entspricht der Schottkyschen Randschichttheorie und erklärt die Ergebnisse der katalytischen und magnetischen Messungen. Neben der kristallographischen Struktur gewinnt damit auch die Elektronenverteilung am Metall-Halbleiterkontakt für die Wirkungsweise von Trägerkontakten an Bedeutung.

Einleitung

Die umfangreiche Verbreitung technischer Trägerkontakte macht es wünschenswert, die Natur der katalytischen Verstärkung durch Träger dem theoretischen Verständnis näherzubringen. Die mit zahlreichen Beispielen begründete Ansicht, durch den Träger lediglich instabile kristallographische (Sekundär-)Strukturen des wirksamen feinverteilten Katalysators stabilisiert zu sehen, zeigt schon beim Be-

trachten eines Beispiels Unzulänglichkeiten auf: Der von Mittasch¹⁾ empirisch entwickelte Eisenkontakt der Ammoniak-Synthese erhält seine hohe Wirksamkeit durch den Al_2O_3 -Träger. Auffällig ist nun, daß dieser technische Träger nicht aus reinem Al_2O_3 besteht, sondern normalerweise geringe K_2O -Zusätze enthält. Hieraus erwächst die Frage,

¹⁾ A. Mittasch: Adv. in Catalysis, Bd. 2, Academic Press, Inc., New York 1950.

ob für die besonderen katalytischen Eigenschaften des Eisens die bei K_2O -Zusätzen veränderten Halbleitereigenschaften des n-leitenden Al_2O_3 verantwortlich zu machen seien. Um die kinetischen Schwierigkeiten und elektronischen Unklarheiten der Ammoniak-Synthese zu meiden, schien es zweckmäßig, das grundsätzliche Problem an einem einfachen Modell aufzugreifen.

In einer kurzen Mitteilung²⁾ berichteten wir bereits über die bei der Ameisensäure-Dehydrierung beobachtete Verstärkerwirkung von Cu-MgO-Trägerkontakten und auch schon über erste Messungen an Nickel auf dotierten Al_2O_3 -Trägern. Die Dehydrierung der Ameisensäure bietet als Reaktion nullter Ordnung alle erwünschten Vorteile, insbesondere auch, weil sie als Donator-Reaktion in eindeutiger Weise vom Elektronenzustand des Metallkontakts abhängt³⁾. Sie dient auch im folgenden als Testreaktion an Ni-, Co- und Ag-Schichten auf dotierten Al_2O_3 -Trägern.

Experimentelles

Die an Metallen überwiegende Dehydrierung der Ameisensäure wurde in der von Schwab und Theophilides⁴⁾ entwickelten Umlaufapparatur verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich hier durch die Strömungsgeschwindigkeit der entstehenden Gase bestimmen, wobei mit hintereinandergeschalteten Strömungsmessern und zwischenliegendem KOH-Absorptionsgefäß auch die mögliche Dehydratisierung der Ameisensäure am Al_2O_3 -Träger getrennt bestimmbar war. Die Reaktionsapparatur aus Jenaer Geräteglas selbst zeigte erst oberhalb 460 °C eine katalytische Wandreaktion. Die Verfahrenstechnik mit dieser Apparatur, die bei Reaktionstemperaturen zwischen 250 °C und 380 °C verwendet wurde, und die Art der Auswertung der Versuchsergebnisse sind an anderer Stelle⁵⁾ ausführlich dargestellt worden. Besondere Beachtung gebührt der Herstellung der Katalysatoren, die auch hinsichtlich der magnetischen und optischen Eigenschaften (der Metalle) und der Halbleitereigenschaften und Oberflächengröße (der Oxyde) untersucht wurden. Auf dotierte Träger aus Al_2O_3 wurden die Metalle Ni, Co oder Ag in dünner Schicht aufgedampft und anschließend in der Aufdampfanlage gesintert. Al_2O_3 erwies sich als geeignetes Trägermaterial, weil es im Vergleich zu den Metallen nur geringe katalytische Aktivität besitzt und selbst durch die katalytische Reaktion in seinen chemischen und kristallographischen Eigenschaften nicht verändert wird.

Demgegenüber zeigte ZnO, das zunächst ebenfalls vorgesehen war, nach der Reaktion veränderte Röntgen-Reflexe, MgO führte zu polymeren Produkten, und CdO wurde, wie auch von NiO und CoO bekannt, reduziert.

Zur Herstellung der Träger wurde Al_2O_3 (p. a. Merck) mit berechneten Mengen (2 bzw. 5 Mol%) NiO, BeO, GeO_2 oder TiO_2 mechanisch vermischt und zu Pastillen gepreßt. Anschließend konnten sich beim gemeinsamen Sintern (1050 °C) der Proben die Fehlordnungsgleichgewichte einstellen. Der n-leitende Charakter des Al_2O_3 wird bekanntlich durch niederwertige Substitutionsstörungen (Ni^{2+} , Be^{2+}) vermindert, höherwertige Ionen (Ti^{4+} , Ge^{4+}) erzeugen zusätzlich verfügbare Leitungselektronen. Die halbleitenden Eigenschaften der unterschiedlich dotierten Aluminiumoxyde wurden hinsichtlich der Leitfähigkeit (Wechselstrombrücke) und der Hall-Koeffizienten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Hall-Koeffizienten gelten wegen der naturgemäß

Substanz	Leitfähigkeit bei 900 °C $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Hall-Koeffizient bei ca. 400 °C $\text{cm}^3 \text{ Coulomb}^{-1}$
$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } TiO_2$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$+(4 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$
$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } GeO_2$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	—
Al_2O_3 (rein)	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$+(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$
$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } BeO$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	—
$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } NiO$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$+(8 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$

Tabelle 1. Halbleitereigenschaften der Trägeroxyde

schwierigen Versuche relativ hohe Fehler. Die Leitfähigkeitswerte zeigen den für einen n-Leiter zu erwartenden Dotierungseinfluß, allerdings erstrecken sich die Leitfähigkeitsunterschiede bei der Meßtemperatur von 900 °C nicht über so große Bereiche wie beispielsweise beim Zinkoxyd⁶⁾.

Die Al_2O_3 -Pastillen mit bekannten Halbleitereigenschaften erhielten in einer Metallverdampfungsapparatur allseitig dünne Metallfilme aus Nickel, Kobalt oder Silber. Von jeweils gleichartigen Proben dienten einige den katalytischen Untersuchungen, andere den magnetischen Vergleichsmessungen.

Ergebnisse der katalytischen Ameisensäure-Dehydrierung

Nach anfänglichen Schwankungen zu Beginn einer jeden Versuchsreihe ließen sich die Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren der Arrheniusschen Gleichung für die Metalle Nickel, Kobalt und Silber auf den beschriebenen Halbleiterträgern reproduzieren. Die in Tabelle 2 aufgeführten Aktivierungsenergien (3. Spalte) zeigen bei jedem der untersuchten Metalle (1. Spalte) einen deutlichen Gang mit der Dotierung des Trägers (2. Spalte). Diese Abhängigkeit ist in Abb. 1 veranschaulicht, wo als Abszisse die bei 900 °C gemessene Leitfähigkeit des Trägers dient.

Katalysator	Träger	Aktivierungsenergie kcal/Mol
Ni	Ni (massiv)	$26,5 \pm 1,0$
	Al_2O_3 (rein)	$20,5 \pm 0,8$
	$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } NiO$	$7,0 \pm 0,35$
	$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } BeO$	$19,0 \pm 0,8$
	$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } GeO_2$	$22,9 \pm 1,0$
	$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } TiO_2$	$24,0 \pm 0,9$
Co	Co (massiv)	$22,0 \pm 0,8$
	Al_2O_3 (rein)	$21,5 \pm 0,8$
	$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } NiO$	$12,8 \pm 0,5$
	$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } BeO$	$20,6 \pm 0,8$
	$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } GeO_2$	$23,2 \pm 0,9$
	$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } TiO_2$	$24,5 \pm 1,0$
Ag	Ag (massiv)	$16,5 \pm 0,7$
	Al_2O_3 (rein)	$25,6 \pm 0,9$
	$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } NiO$	$22,5 \pm 0,8$
	$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } BeO$	$23,7 \pm 0,8$
	$Al_2O_3 + 2 \text{ Mol \% } GeO_2$	$26,0 \pm 0,9$
	$Al_2O_3 + 5 \text{ Mol \% } TiO_2$	$26,2 \pm 1,0$

Tabelle 2. Aktivierungsenergien der Ameisensäure-Dehydrierung an Trägerkatalysatoren

Zum Vergleich sind in Abb. 1 (rechte Seite) diejenigen Aktivierungsenergien dargestellt, die die auf das jeweilige kompakte Metall aufgedampften Metallfilme zeigten. Nickel, auf massives Nickel aufgedampft, besitzt eine höhere Aktivierungsenergie für die Dehydrierungsreaktion (mindestens 74% der Gesamtreaktion), als wenn es auf Al_2O_3 -Träger aufgedampft wurde. Bei den Nickel-Trägerkontakten steigt die Aktivierungsenergie mit steigender n-Leitung des Al_2O_3 . Kobalt, das sich unter den drei verwendeten Metallkatalysatoren bei Hydrierungsreaktionen dem Nickel am ähnlichsten erweist, zeigt dieses Verhalten auch bei der Dehydrierung der Ameisensäure. Die Aktivierungsenergie der Reaktion steigt hier allerdings schwächer mit der n-Leitung des Trägers an; auf kompaktes Kobalt auf-

²⁾ G.-M. Schwab, J. Block, W. Müller u. D. Schultze, Naturwissenschaften 44, 482 [1957].

³⁾ G.-M. Schwab, Trans. Faraday Soc. 42, 689 [1946]; G.-M. Schwab, Disc. Faraday Soc. 8, 166 [1950]; G.-M. Schwab, H. Noller u. J. Block: Handb. d. Katalyse, Bd. 5, Springer Verlag, Wien 1957, S. 328 ff.

⁴⁾ G.-M. Schwab u. N. Theophilides, J. phys. Chem. 30, 427 [1946].

⁵⁾ D. Schultze, Dissertat. Univers. München 1958.

⁶⁾ K. Hauße u. A. L. Vierck, Z. physik. Chem. 196, 160 [1950].

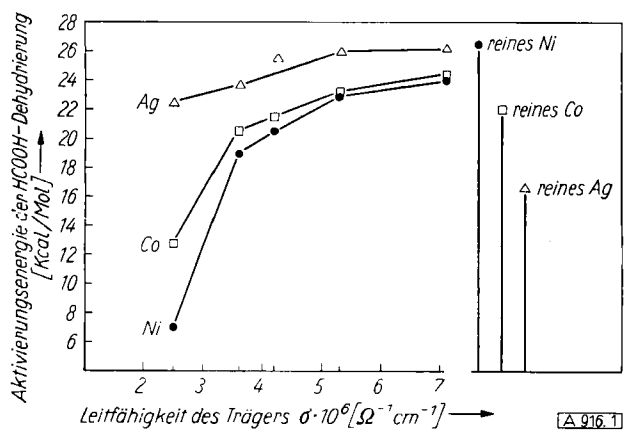


Abb. 1. Die Aktivierungsenergie der HCOOH-Dehydrierung an Aufdampfschichten aus Ni, Co, und Ag auf Al_2O_3 -Trägern unterschiedlicher Dotierung (links) und an Aufdampfschichten auf reinen, massiven Metallen (rechts)

gedampfte Kobalt-Filme haben demgegenüber sogar eine geringere Aktivierungsenergie, so daß eine wirkliche Trägerverstärkung nicht mehr vorliegt. Die Natur des Trägereinflusses ist nicht auf die Metalle der 8. Nebengruppe im Periodensystem beschränkt, sondern zeigt sich auch bei einem Metall der 1. Nebengruppe, dem Silber. Die Dotierung des Trägers wirkt in gleicher Richtung, aber schwächer als bei Ni und Co. Gegenüber reinem Metall besitzen alle Trägerkontakte des Silbers höhere Aktivierungsenergien. Die Häufigkeitsfaktoren der Arrheniusschen Gleichung ändern sich bei allen Katalysatoren in gleicher Richtung wie die Aktivierungsenergien.

Physikalische Eigenschaften der Aufdampfschichten

Es ist aus der Literatur^{7, 8)} bekannt, daß hochdisperse Nickel-Schichten bei der Chemisorption von Wasserstoff (u. auch anderen Gasen) ihre magnetischen Eigenschaften ändern. Bei großer Flächenausdehnung der Nickel-Kristallite wird nämlich die bei der Chemisorption des Wasserstoffs auftretende (H)s-(Ni)d-Paarbildung magnetisch meßbar. Die magnetische Suszeptibilität des Nickels mit seinen ursprünglich 0,6 3d-Löchern pro Atom vermindert sich wegen der dann erhöhten Anzahl gepaarter Spinmomente.

Die Schottkysche Randschichttheorie⁹⁾ behandelt die bei der Gaschemisorption¹⁰⁾ verantwortlichen Elektronenübergänge formal analog wie beim Kontakt zwischen zwei Festkörpern mit unterschiedlichen Elektronenaustrittsarbeiten. Das führt auf den Verdacht, daß auch im Halbleiter-Metallkontakt der vorliegenden Aufdampfschichten Elektronenverschiebungen auftreten, die das 3d-Band des Nickels oder Kobalts bzw. das 5s-Band des Silbers verändern. Bei hinreichend innigem Kontakt und genügend hoher Dispersität des dünnen Nickel-Films sollten sich diese Einflüsse auf die Höhe der Sättigungsmagnetisierung auswirken.

Die hinreichend geringe Schichtdicke des aufliegenden Nickel-Films ist offenbar eine grundsätzliche Voraussetzung für meßbare magnetische und katalytische Effekte. Die üblichen optischen Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke versagen, wenn der zu bestimmende Film, wie in unserem Fall, auf einer stark porösen Unterlage ruht. Zudem schwankt die Schichtdicke der hier vorliegenden

Metallfilme örtlich sehr stark. Im Falle der Nickel-Schichten, die als einzige auch den magnetischen Messungen dienten, wurden die auf den Trägern vorhandenen Substanzmengen kolorimetrisch nach der Methode von Mitchell und Mellon¹¹⁾ zu $1,3 \cdot 10^{-5}$ bis $4,0 \cdot 10^{-5}$ g Nickel je Probe quantitativ bestimmt. Aus der um 50 Gauss liegenden Sättigungsmagnetisierung (siehe unten) der Nickel-Filme kann nach dem Verfahren von Crittenden und Hoffman¹²⁾ die Schichtdicke abgeschätzt werden, die hier in die Größenordnung von 10 bis 100 Å fällt. Dann ist aber bei einer nach der BET-Methode für Al_2O_3 zu 33 m^2 einer Probe bestimmten Oberfläche nur ein sehr kleiner Anteil in der Größenordnung von 10^{-8} bis 10^{-5} der gesamten inneren Oberfläche mit einem Metallfilm belegt. Die Verteilung des Nickels wird sich also inhomogen auf bestimmte bevorzugte Oberflächenbereiche des Trägers erstrecken. Bei magnetischen Messungen erhält man daher auch nur Mittelwerte der von der Schichtdicke abhängigen Suszeptibilität. Die katalytischen Messungen werden vermutlich ebenfalls durch die Schichtdicke beeinflusst, wobei wir allerdings über die Art der Abhängigkeiten keine Aussage machen können. Auf jeden Fall ist für die dünnsten Schichten ein noch stärkerer Trägereinfluß zu erwarten als der gemessene durchschnittliche.

Magnetische Messungen

In einer magnetischen Kompensationswaage¹³⁾ wurden die Suszeptibilitäten der Trägerkomponente und der ganzen Pastille getrennt bestimmt. In der mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ geeichten Apparatur ließ sich die relative Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur T und der magnetischen Feldstärke \mathcal{H} aufnehmen, wobei stets Proben gleicher Gestalt und gleichen Volumens gemessen wurden. Bei der Extrapolation $\mathcal{H} \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0$ ergibt sich entsprechend der auf der Blochschen Spinwellentheorie¹⁴⁾ fußenden Auswertmethode die von der Feldstärke unabhängige paramagnetische Magnetisierung; aus dieser Sättigungsmagnetisierung folgt die Zahl der Bohrschen Magnetonen. Die experimentellen Gramm-Suszeptibilitäten der Trägermaterialien (Abb. 2) zeigen additives Verhalten der Komponenten. Der reine Diamagnetismus des Al_2O_3 wird durch TiO_2 -Zusätze abgeschwächt. Dotieren mit NiO führt zum feldstärkeunabhängigen Paramagnetismus.

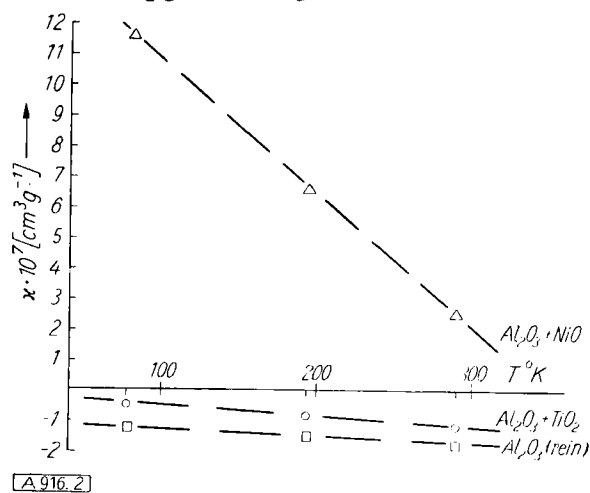


Abb. 2. Gramm-Suszeptibilitäten einiger Trägeroxyde in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur

⁷⁾ J. J. Broeder, L. L. van Reijen u. A. R. Korswagen, J. Chim. physique Physico Chim. biol. 54, 37 [1957]; J. J. Broeder, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler u. G. C. A. Schuit, Z. Elektrochem. 60, 838 [1956].

⁸⁾ L. E. Moore u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 78, 697 [1956].

⁹⁾ W. Schottky, Z. Physik 118, 539 [1942].

¹⁰⁾ H. J. Engell, in W. Schottky: Halbleiterprobleme, Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1954, Bd. 1, S. 249.

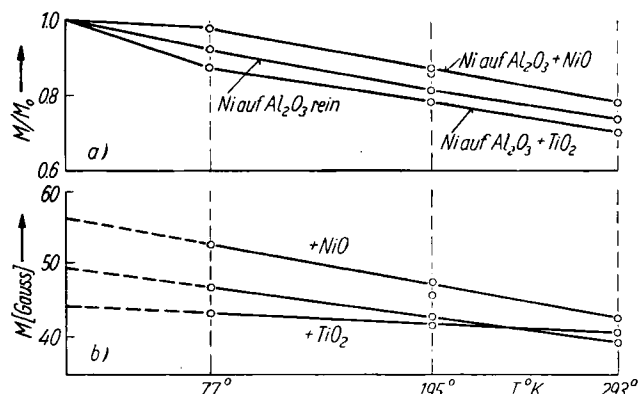
¹¹⁾ A. M. Mitchell u. M. G. Mellon, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 380 [1945].

¹²⁾ E. C. Crittenden u. R. W. Hoffman, Rev. Mod. Physics 25, 310 [1953].

¹³⁾ Prof. Dr. W. Hieber, T. H. München, hat uns freundlicherweise seine bewährten Apparaturen benützen lassen, an denen uns Dipl.-Chem. F. Lux tatkräftig assistierte.

¹⁴⁾ F. Bloch, Z. Physik. 74, 295 [1932].

Bei Kenntnis der magnetischen Trägereigenschaften konnte die Suszeptibilität der aufgedampften Nickel-Schichten aus der Differenz der relativen Magnetisierung bestimmt werden. (M = Magnetisierung bei der Meßtemperatur, M_0 = Magnetisierung bei 0 °K).



[A 916.3]

Abb. 3. Die magnetischen Eigenschaften einiger aufgedampfter Nickel-Schichten. a) relative Magnetisierung als Temperaturfunktion; b) Sättigungsmagnetisierung als Temperaturfunktion

Als Beispiel sind in Abb. 3a die relativen Magnetisierungen $\frac{M}{M_0}$ einiger Nickel-Filme auf unterschiedlichen Trägern dargestellt, in Abb. 3b die entspr. Sättigungsmagnetisierungen. Mit Hilfe des erwähnten Extrapolationsverfahrens gelingt es so, bei Kenntnis der vorliegenden Nickel-Mengen gemessene Suszeptibilitäten auf Bohrsche Magnetonen umzurechnen. Letztere sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Substanz	M (in Gauss) für $\xi \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0$ °K	μ
Ni auf Al_2O_3 + 5 Mol % TiO_2	44,0	$0,46 \pm 0,004$
Ni auf Al_2O_3 (rein)	49,0	$0,51 \pm 0,005$
Ni auf Al_2O_3 + 5 Mol % NiO	56,0	$0,59 \pm 0,006$

Tabelle 3. Sättigungsmagnetisierung M und Bohrsche Magnetonen μ pro Nickel-Atom der metallischen Aufdampfschichten einiger Ni-Trägerkontakte

Naturgemäß kann hinsichtlich der absoluten Größe der μ -Werte kein Vergleich mit reinem Nickel gezogen werden, zumal Nickel-Kristallite an der Grenze der Domänenmindestgröße nach Angaben der Literatur¹⁵⁾ anomale ferromagnetische Eigenschaften besitzen. Der Befund, den wir aus unseren experimentellen Messungen erheben, ist lediglich ein mit der Dotierung des Trägers sich änderndes Spinnmoment in der aufliegenden Nickel-Schicht: steigende n-Leitung des Trägers führt zu erhöhter Spinkompensation im Nickel und vice versa.

Es liegt nahe, die veränderte Bandstruktur des Nickels auch durch optische Meßmethoden zu verfolgen. Untersuchungen über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante sind andernorts geplant. Im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich ändert sich das Remissionsvermögen von Nickel-Filmen auf dotiertem Zinkoxyd ein wenig⁵⁾, jedoch ist keine sichere Zuordnung möglich.

Diskussion

Zu den beiden bekannten Methoden, die Bandbesetzung und katalytische Wirksamkeit des Nickels zu verändern, dem Zulegieren von Fremdmatalen, z. B. von Cu¹⁶⁾, und

der Chemisorption und Absorption von Gasen, z. B. von H₂, gesellt sich offenbar eine dritte. Den beiden ersten Methoden ist gemein, daß verfügbare Bindungselektronen der hinzutretenden Partner (Cu bzw. H₂) die im 3d-Band des Nickels noch unkompensierten Elektronenspins zusätzlich absättigen. Durch 4s-Elektronen des Cu werden Terme im 3d-Band des Nickels direkt aufgefüllt, während die Chemisorption von H₂ durch Oberflächenbindungen unterschiedlicher Polarität mit dem 3d-Band in Wechselwirkung tritt.

Zwischen den Einzelphasen eines Trägerkatalysators finden bei innigem Kontakt und thermischem Gleichgewicht ebenfalls Elektronenübergänge statt, die sich an anderen Beispielen, etwa einem MgO-Ni-Kontakt, von Wagner¹⁷⁾ direkt elektrometrisch nachweisen ließen. Die treibende Kraft dieser Elektronenübergänge geht von der ursprünglichen Höhe der jeweiligen *Fermi*-Grenzen aus, welche sich beim Kontakt ausgleichen und Richtung und Ausmaß des Ladungsaustausches bestimmen. Während sich dabei innerhalb der schlechter leitenden Halbleiterphase Raumladungszonen endlicher Breite ausbilden — was bekanntlich in der Transistor- und Gleichrichtertechnik ausgenutzt wird — tritt die kompensierende Ladung des Metalls als Oberflächenladung auf. Die Bandbesetzung des Metalls kann sich also nur dann meßbar ändern, wenn dieses als dünner Film vorliegt. Die Beschreibung der Austauschvorgänge mit Hilfe der energetischen Bänderstruktur der Festkörper kann bei den vorliegenden Schichtdicken nur mit Einschränkungen angewandt werden. Andererseits ließe sich auch eine Darstellung mit Deformation einzelner polarisierter Atombindungen des aufliegenden Metalls ausführen. Dadurch wäre auch eine Parallele zu den Beobachtungen Selwoods¹⁸⁾ gezogen, der beim Aufwachsen von Metalloxyden auf gitterfremde oxydische Träger anomale Wertigkeiten der Metallionen beobachtet hat.

Trotz der angeführten Einschränkungen ziehen wir aus den vorliegenden Untersuchungen folgende Schlüsse:

1. Die Wirkungsweise von Trägerkontakten erschöpft sich nicht allein im Verteilungsgrad und der Kristallorientierung der katalytisch wirksamen Komponente.
2. Der Ladungsaustausch am Metall-Halbleiterkontakt wirkt über die Bandbesetzung des katalysierenden Metalls auf die Ameisensäure-Dehydrierung ein.
3. Die mit steigender n-Leitung des Al_2O_3 -Trägers zunehmende Aktivierungsenergie ergibt sich aus der in gleicher Richtung ansteigenden Elektronendichte im Metall.

Die synergetische Verstärkung in Trägerkontakten zeigt sich am untersuchten Beispiel als spezieller und indirekter Fall der an zahlreichen Metallen und Halbleitern bekannten Dotierungsabhängigkeit der katalytischen Ameisensäure-Dehydrierung. Es soll versucht werden, die Wirkungsweise der Trägeraktivierung an weiteren bisher unverständlichen Beispielen mit den elektronischen Eigenschaften von Metall-Halbleiterkontakten in ähnlicher Weise in Zusammenhang zu bringen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds für Chemie und der Research Corporation unterstützt. Allen Institutionen sei auch an dieser Stelle gedankt.

Eingegangen am 31. Oktober 1958 [A 916]

¹⁵⁾ M. J. Klein u. R. S. Smith, Physic. Rev. 79, 214 [1950]; 81, 378 [1951]; G. Heber, Ann. Physik 17, 48 [1953].

¹⁶⁾ D. A. Dowden u. P. W. Reynolds, Disc. Faraday Soc. 8, 184 [1950].

¹⁷⁾ P. E. Wagner, J. appl. Physics 27, 1300 [1956].

¹⁸⁾ P. W. Selwood: Adv. in Catalysis, Bd. 3, Academic Press, Inc., New York, 1951; F. N. Hill u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 71, 2522 [1949].