

## Leitfähigkeit und Oberflächenchemie von Kristallen

VON PROF. DR. G.-M. SCHWAB [\*]

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

*Durch Dotierung läßt sich die elektrische Leitfähigkeit und die katalytische Wirkung von Metallen und Halbleitern verändern. Aus der Änderung der Leitfähigkeit können Schlüsse hinsichtlich der besetzten und unbesetzten Elektronenzustände gezogen werden. Ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer vom dotierten Festkörper katalysierten Reaktion bekannt, so lassen sich auch Zusammenhänge zwischen dem Leitvermögen und den chemischen Eigenschaften des dotierten Stoffes finden.*

Daß zwischen Elektrizitätsleitung und Oberflächenchemie ein Zusammenhang bestehen muß, ist eigentlich verständlich, denn Oberflächenchemie ist wie jede Chemie das Öffnen und Schließen von chemischen Bindungen, sei es im Gitter des reagierenden Festkörpers, sei es zwischen diesem Festkörper und einem an ihn grenzenden gasförmigen oder flüssigen Medium (Chemisorption, Korrosion), sei es endlich – und dann sprechen wir von Katalyse – von Bindungen innerhalb der Moleküle dieses zweiten Mediums. Ein solches Öffnen und Schließen von Bindungen bedeutet nach unseren heutigen Auffassungen von der chemischen Bindung einen Ladungsaustausch, einen Übergang von Elektronen zwischen irgendwelchen Zuständen oder eine quantenmechanische Resonanz zwischen ihnen. Infolgedessen müssen wir etwas über die Zustände wissen. Über die Zustände der Moleküle, die etwa mit der Oberfläche von außen her in Wechselwirkung treten, informiert uns die theoretische organische Chemie; was aber die Zustände des Festkörpers betrifft, so ist die elektrische Leitfähigkeit ein Mittel, um Auskünfte über diese Zustände zu erhalten.

Der Zusammenhang zwischen der Elektrizitätsleitung eines Festkörpers und seiner chemischen Reaktionsfähigkeit ist nicht eindeutig in dem Sinne, daß eine gute Leitfähigkeit eine chemisch reaktive Oberfläche bedeutet. Sehr häufig ist sogar das Umgekehrte der Fall. Zersetzt man z. B. Wasserstoffperoxyd katalytisch an Aluminium-antimonid, so ist das Antimonid, wenn es eine Defektelektronenleitfähigkeit hat, der beste Katalysator dann, wenn seine Leitfähigkeit möglichst schlecht ist. Aber diese Zusammenhänge, auch wenn sie invers

sind, erlauben es uns, in die Natur der betreffenden Vorgänge etwas tiefer einzudringen. So ist die Elektrizitätsleitung des Festkörpers für den Chemiker ein heuristisches Werkzeug und nicht eine unmittelbar chemisch auswertbare Eigenschaft des Festkörpers.

Natürlich muß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit dann bestehen, wenn der Ladungsübergang oder der Ladungstransport im Festkörper der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Festkörperreaktion wird. Solche Fälle gibt es z. B. bei Anlaufreaktionen: läßt man Metalle in aggressiven Atmosphären (Silber in Chlor oder Kupfer in Sauerstoff) anlaufen, dann entsteht zunächst eine dünne, zusammenhängende Schicht des Reaktionsproduktes, und für den weiteren Verlauf der Reaktion ist der Transport etwa der Metall-Ionen durch diese Schicht hindurch geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Ionentransport ist aber auch geschwindigkeitsbestimmend für die Elektrizitätsleitung der Schicht von Silberchlorid oder von Kupfer(I)-oxyd. Hier muß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit also unmittelbar mit der Leitfähigkeit verknüpft sein. Die Verbindung wird hergestellt durch die Nernst-Einsteinsche Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Leitfähigkeitskoeffizienten. Es ist *Carl Wagner* in sehr vielen Fällen gelungen, aus der Messung von Leitfähigkeiten und Überführungszahlen Anlaufgeschwindigkeiten vorauszuberechnen. Dies bezog sich zunächst auf die Ionenleitfähigkeit. Für die Elektronenleitfähigkeit einer Anlaufschicht gilt Entsprechendes immer dann, wenn durch den Ionentransport eine Raumladung aufgebaut wird. Je länger Ionen nach außen diffundieren, umso mehr positive Ladung wird in einer

[\*] Nach einem Vortrag am 19. September 1961 in Aachen.

äußeren Schicht angebaut. Dieses elektrostatische Gegenfeld bringt die Ionendiffusion zum Erliegen, und damit entstehen Abweichungen von der Tamman-Parabel, d. h. es entstehen die anomalen Anlaufvorgänge. Wir wissen heute, daß diese Abweichungen in sehr vielen Fällen daher kommen, daß die elektronische Leitfähigkeit nicht genügt, um das durch die chemische Reaktion aufgebaute Raumladungsfeld rasch genug abzubauen. Dann ist die Elektronenleitung für die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend.

### Elektronische Zustände von Metallen und Halbleitern

Wir betrachten jetzt die Fälle, in denen die Elektrizitätsleitung etwas über die elektronischen Zustände des Festkörpers aussagt, die an einem geschwindigkeitsbestimmenden chemischen Schritt beteiligt sind. Festkörper sind im allgemeinen zu unterscheiden in Metalle (freie Elektronen sind im elektrischen Felde bei normaler Temperatur beweglich) und Halbleiter (Elektronen oder Defektelektronen werden bei erhöhter Temperatur beweglich). Die Elektronen eines freien Metallatoms können sich bekanntlich in verschiedenen Zuständen, den K-, L-, M-Zuständen befinden. Werden Atome zu einem Gitter zusammengeführt, dann muß jeder dieser Zustände aufspalten, um dem Pauli-Prinzip zu genügen, er muß entarten. Außerdem wird die Energie vom Abstand der Atome im Gitter abhängen. Wo der richtige Gitterabstand erreicht ist, haben wir an Stelle von Zuständen Bänder, die sich überlappen können. In diesen Bändern sind so viele Elektronen, wie ursprünglich in den entsprechenden Zuständen je Atom gewesen sind. In einem S-Metall wie Kupfer, Silber oder Gold entartet nur das letzte Leitfähigkeits- oder Valenzelektron zu einem Band. Ein solches Band kann zwei Elektronen pro Atom besitzen, weil jedes Niveau mit zwei antiparallelen Spins besetzt werden kann. Es ist aber nur ein Elektron da, d. h. das Band ist nur halb besetzt. Dieser Zustand gibt die beste Leitfähigkeit. Baut man in ein solches Metall fremde Metalle ein, dann wird das Band mit mehr Elektronen besetzt, und das bedeutet eine Abnahme der Leitfähigkeit. Grob gesprochen: die Zahl der freien Zustände, welche die Elektronen durch Beschleunigung im Felde einnehmen können, ist vermindert. Feiner ausgesprochen bedeutet das, daß wir uns der „Fermi-Grenze“ nähern, in deren Nähe die Zahl der Zustände weniger dicht ist.

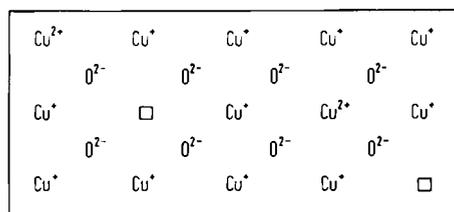
Es ist gut, kurz daran zu erinnern, daß die elektronische Besetzung der Leitfähigkeitszone, wie man das Band im Falle eines Metalles nennt, auch darüber bestimmt, welche Phase auftritt. Denn es können Elektronen in eine bestimmte Phase immer nur solange eintreten, bis der Impuls des schnellsten, des energiereichsten Elektrons so groß und die dazugehörige konjugierte Länge der Phasenwelle so klein geworden ist, daß am Gitter Bragg'sche Reflexion eintritt. Von diesem Punkt an kann ein Elektron nicht mehr Mitglied des Elektronengases sein, die Phase wird instabil, und es muß eine neue Phase entstehen. Aus diesem Grund treten in den Hume-Rothery-Legierungen bei bestimmten Elektronenkonzentrationen der Reihe nach die  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Phasen auf.

Halbleiter unterscheiden sich von den Metallen dadurch, daß sich die durch Entartung entstandenen Bän-

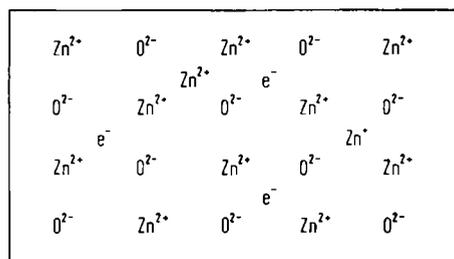
der in ihnen nicht überlappen, sondern voneinander durch erhebliche Energielücken getrennt sind. Man spricht dann von einem Valenzband, dessen Elektronen zu chemischen Bindungen oder zu individuellen Ionen oder Atomen gehören, und einem Leitband, in dem sich im allgemeinen keine Elektronen befinden. Wenn das Valenzband besetzt und das Leitband leer ist, hat man einen Isolator. Kann man in irgendeiner Weise Elektronen in das Leitband befördern, so handelt es sich um einen Halbleiter. Je höher die Temperatur ist, umso mehr Elektronen werden sich im thermischen Gleichgewicht im Leitband befinden; deshalb haben die Halbleiter bei höheren Temperaturen eine höhere Leitfähigkeit. Statt der Elektronen im Leitband können wir natürlich auch von Defektelektronen im Valenzband sprechen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit zu dotieren, das heißt z. B. Acceptorterme einzubauen, die Elektronen aus dem Valenzband herausnehmen können und dadurch eine „p-Dotierung“ erzeugen, oder Donatorterme in die verbotene Zone zu bringen, die Elektronen ins Leitband liefern und dadurch eine „n-Dotierung“ erzeugen.

Man kann einen Halbleiter auch als ein chemisches System betrachten und fragen: was bedeutet ein Band von Valenzelektronen für den Chemiker? Abb. 1a und b



(a)



(A 756.1)

(b)

Abb. 1a. Fehlordnung im Kupfer(I)-oxyd nach C. Wagner. Durch das Kupferdefizit im  $\text{Cu}_2\text{O}$  sind äquivalente Mengen an  $\text{Cu}^{+}$ -Leerstellen (□) und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen (= Elektronendefektstellen) vorhanden.

Abb. 1b. Fehlordnung in Zinkoxyd mit einem Zinküberschuß (durch Einbau auf Zwischengitterplätzen und eine äquivalente Zahl quasi-freier Elektronen angedeutet)

zeigen, wie sich Carl Wagner p- und n-leitende anorganische Verbindungen vorstellt, z. B. das Kupfer(I)-oxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , in dem p-Leitung herrscht. Physikalisch gesprochen bedeutet die Erscheinung der p-Leitung: es gibt Acceptorterme in der verbotenen Zone. Chemisch gesprochen bedeutet sie, daß  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, die eigentlich in ein Kupfer(I)-oxyd nicht hineingehören, als Elektronen-Defektstellen wirken, d. h. als Acceptoren, die aus einem Gitterion der Nachbarschaft ein Elektron über-

nehmen können. Dadurch wird der Elektronendefekt beweglich und wandert durchs Gitter.

Umgekehrt befinden sich bei den n-leitenden Oxyden, z. B. ZnO, Donorterme in der verbotenen Zone. Der Chemiker sagt: wir haben Zink-Ionen, die zu wenig positive Ladung, also zu viele Elektronen besitzen, im Zwischengitter, und bei erhöhter Temperatur dissoziieren sie, d. h. der Donorterm schiebt ein Elektron ins Leitband, er geht in ein normales Zwischengitter-Zinkion über, und es entstehen bewegliche Elektronen.

### Leitfähigkeit und chemisches Verhalten

Wie können nun die Auskünfte, die uns die Leitfähigkeit der Metalle und der Halbleiter über deren elektronischen Aufbau gibt, mit der Chemie dieser Stoffe verknüpft werden? Man hat jahrzehntlang versucht, den elektronischen Zustand verschiedener Stoffe mit Hilfe der Leitfähigkeit zu untersuchen und das chemische Verhalten dieser Stoffe miteinander zu vergleichen. Das führt zu vernünftigen Ergebnissen: daß beispielsweise Natrium an der Luft mit Sauerstoff reagiert und Silber nicht, ist leicht zu verstehen, wenn man die Lage des Leitfähigkeits- oder Valenzniveaus im Natriumkristall und im Silberkristall in bezug auf das Vakuum betrachtet. Die Austrittsarbeit eines Elektrons aus dem Silber ist sehr viel größer als die aus dem Natrium, und daher geht das Natrium leichter in den Ionenzustand über. Will man aber in feinere Zusammenhänge eindringen, dann versagt diese Methode.

Jahrelang haben wir und andere versucht, die katalytische Zersetzung von Ameisensäure oder Äthylalkohol an verschiedenen Metallen mit der Annahme zu ergründen, die Sequenz der Aktivierungsenergien müßte etwas mit der elektrischen Leitfähigkeit oder mit der Austrittsarbeit der Elektronen zu tun haben, d. h. mit der Lage des höchsten besetzten Niveaus. Solche Zusammenhänge ließen sich aber nicht nachweisen. Kupfer, Silber und Gold verhalten sich entsprechend der Annahme, Palladium und Nickel dagegen nicht. Bei den Oxyden oder anderen Verbindungen werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher. Das bedeutet, daß der elektronische Faktor nicht der einzige ist, der die Oberflächenchemie bestimmt, sondern vieles andere ist ebenso maßgebend, vor allen Dingen das, was wir den geometrischen Faktor nennen, d. h. die Gitterdimensionen und die Gitterenergie. Vergleicht man nämlich Gold mit Nickel oder mit Zink, so unterscheiden sich diese Metalle ja nicht nur in der Besetzung der Leitfähigkeitszone, sondern auch in vielen geometrischen Parametern.

### Untersuchungen an dotierten Festkörpern

Die Rettung aus diesem Dilemma war ein neues Prinzip, das wir eigentlich von den Physikern längst hätten lernen können: das Prinzip der Dotierung. Zur Dotierung, d. h. zum Einbringen der Donor- oder Acceptorterme in die verbotene Zone eines Halbleiters oder zum Verschieben der Fermi-Grenze des obersten besetz-

ten Niveaus in der Leitfähigkeitszone eines Metalles, genügen sehr geringe Zusätze. Das bedeutet, daß der Feststoff (oder im Falle der Katalyse der feste Katalysator) seine Natur praktisch vollständig beibehält: das Gitter bleibt dasselbe, die chemische Natur, die Lage der Bänder bleiben erhalten, die Gittersymmetrie ist die gleiche, nur der elektronische Faktor hat sich verändert, und zwar so, wie der Experimentator es sich wünscht. Jetzt kann man Vergleiche anstellen; man kann etwa ein in Richtung auf bessere Leitfähigkeit dotiertes halbleitendes Oxyd mit demselben Oxyd im schlechter leitenden Zustand vergleichen und daraus Schlüsse ziehen. Dieses Dotierungsprinzip hat bei der Aufklärung der katalytischen Wirksamkeit von Metallen und Halbleitern oder der chemischen Reaktionsfähigkeit an der Oberfläche solcher Systeme bessere Ergebnisse gebracht als der Vergleich von untereinander verschiedenen Metallen und Verbindungen.

Im folgenden bringen wir einige Beispiele für solche Ergebnisse, die zugleich einiges über die Oberflächenchemie und Leitfähigkeit sagen können. In Tabelle 1 wurde versucht, den Einfluß der Dotierung auf Leitfähigkeit sowie auf chemische und katalytische Fähigkeit zu systematisieren. Die Tabelle ist außerordentlich roh, gibt aber eine erste Orientierung, die nur dann gilt, wenn Nebeneffekte ausgeschlossen sind. Solche Nebeneffekte sind teilweise einbezogen worden, etwa in dem Vermerk „falls keine lokalisierten Bindungen auftreten“.

Was die Tabelle sagen will, ist folgendes: Man kann Metalle und Halbleiter in zweierlei Weise dotieren. Entweder man baut höherwertige Stoffe ein, z. B. Zink oder Zinn in Kupfer oder Chromoxyd in Nickeloxyd. Oder man dotiert mit niederwertigen Stoffen, z. B. Silber mit Palladium oder Zinkoxyd mit Lithiumoxyd. In beiden Fällen ergeben sich die durch Pfeile angedeuteten Änderungen der Leitfähigkeit. Bei den Halbleitern muß man natürlich die p-Leiter und die n-Leiter unterscheiden, und bei den Metallen muß man unterscheiden, ob die Brillouin-Zone, also die Leitfähigkeitszone, mehr als halb gefüllt ist (dann wird nämlich eine Zufuhr weiterer Elektronen die Leitfähigkeit verschlechtern) oder ob sie weniger als halb gefüllt ist (dann wird eine Zufuhr von Elektronen die Leitfähigkeit verbessern). Die Leitfähigkeit muß also abnehmen, wenn höherwertige Elemente wie Zink oder Zinn in Kupfer eingebaut werden, weil dessen Leitfähigkeitszone mehr als halb gefüllt ist. Im Zinn dagegen, wo wegen der Überlappung der Bänder die Leitfähigkeitszone bei weitem nicht halb gefüllt ist, muß die Zufuhr weiterer Elektronen die Leitfähigkeit erhöhen und umgekehrt. Wird dagegen mit niederwertigen Ionen dotiert, so geschieht das Entgegengesetzte.

Bei den Halbleitern ist es ähnlich: wird Nickeloxyd mit Chromoxyd dotiert, so nimmt die Leitfähigkeit ab, wird Zinkoxyd mit Gallium- oder Chromoxyd dotiert, so nimmt die Leitfähigkeit zu.

In der Tabelle ist nun außerdem angedeutet, was man bei der Katalyse erwarten sollte, vorausgesetzt, daß es sich dabei um eine Donator- oder Acceptorreaktion handelt. Bei Donatorreaktionen gehen Elektronen bei der Aktivierung in den Festkörper über, Acceptorreaktionen sind das Entgegengesetzte. Donatorreaktionen sind im allgemeinen Hydrierungen oder Dehydrierungen, Acceptorreaktionen sind, ganz roh gesprochen, Oxydationen und Desoxydationen. Man wird nun erwarten, daß ein Katalysator eine Donatorreaktion umso besser katalysieren kann, je ärmer er an Elektronen ist. Entsprechend wird die Katalyse schlecht sein, wenn man

Tabelle 1. Leitfähigkeit und Katalysatorwirkung von Metallen und Halbleitern in Abhängigkeit von der Dotierung. Die Richtung der Pfeile gibt Zu- oder Abnahme der Eigenschaften bei der Dotierung an. Eingeklammerte Pfeile bedeuten, daß die Voraussage noch nicht geprüft wurde

	Dotierung					
	höherwertig			niederwertig		
	Leitfähigkeit	Katalyse		Leitfähigkeit	Katalyse	
	Donorreaktion	Acceptorreaktion		Donorreaktion	Acceptorreaktion	
Metalle mit mehr als halb gefüllter Brillouin-Zone	↓ Cu/Sn Cu/Zn Ag/Pb Ag/Cd	↓ HCO <sub>2</sub> H-Zerf. an Ag/Me [*] CH <sub>3</sub> OH-Zerf. an Ni/Cu C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Hydr. an Ni/As	(↑)	↑ Ag/Pd	↑ HCO <sub>2</sub> H-Zerf. an Ag/Pd CO-Oxyd. an Ag/Pd p-H <sub>2</sub> -Umw. an Cu/Ni	↓ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zerf. an Cu/Ni
Metalle mit weniger als halb gefüllter Brillouin-Zone	↑ Sn <sub>II</sub> /Sb (falls keine lokalis. Bind.)	↓ HCO <sub>2</sub> H-Zerf. an Sn/Sb (falls keine lokalis. Bind.)	(↑)	(↓)	↑ HCO <sub>2</sub> H-Zerf. an Sn <sub>II</sub> /Cu	(↓)
Halbleiter (p-Leiter)	↓ NiO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↓ CO-Oxyd. an NiO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Hydr. an Ge/As	(↑)	↑ NiO/Li <sub>2</sub> O	↑ CO-Oxyd. an NiO/Li <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Hydr. an Ge/In	↓ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zerf. an AlSb/In
Halbleiter (n-Leiter)	↑ ZnO/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↓ N <sub>2</sub> O-Zerf. an TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	↑	↓ ZnO/Li <sub>2</sub> O	↑ N <sub>2</sub> O-Zerf. an TiO <sub>2</sub> /Li <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-Oxyd. an ZnO/Li <sub>2</sub> O	↓ CO-Oxyd. an ZnO/Li <sub>2</sub> O

[\*] Me = Metalle, die eine höhere Wertigkeit als Silber besitzen.

eine Donatorreaktion an einem Kupferkatalysator verlaufen läßt, der mit einem höherwertigen Element dotiert ist. In der Tat nimmt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von Ameisensäure, der Spaltung von Methanol oder der Hydrierung von Äthylen zu, wenn man Kupfer mit höherwertigen Elementen dotiert. Ebenso wird der Zerfall von Distickstoffmonoxyd am Titandioxyd schlechter katalysiert, wenn das Titandioxyd besser leitet: der Zerfall ist eine Donatorreaktion, bei der Elektronen an den Katalysator abgegeben werden. Das erfordert mehr Energie, wenn der Katalysator schon viele Elektronen enthält.

Es gibt aber auch Ausnahmen: beispielsweise sollte flüssiges Zinn besser leiten, wenn höherwertige Elemente eindotiert werden. In Wirklichkeit leitet es schlechter. Das liegt daran, daß sich die Fremdelemente nicht legierungsartig im Zinn lösen, sondern lokalisierte Bindungen bilden, daß also Zinn-Wismut- oder Zinn-Antimon-Moleküle entstehen. Dadurch nehmen die Elektronen nicht zu, sondern ab.

Die folgenden Abbildungen bringen Einzelbeispiele. Abb. 2 zeigt die Aktivierungsenergie für die Donatorreaktion  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  an Silber, in das höherwertige Elemente eindotiert wurden. Sie nimmt zu, denn die Elektronenkonzentration nimmt zu, und die Zahl der unbesetzten Elektronenniveaus in der Leitfähigkeitszone wird geringer. Aus dem gleichen Grund wächst die Aktivierungsenergie systematisch mit der Stellung des Zusatzes im Periodensystem [1]. Diese Stellung wird durch die Zahl  $n$  wiedergegeben, und die Wurzel aus der Zunahme der Aktivierungsenergie hängt linear von  $n$  ab.  $n = 1$  bedeutet etwa Zink oder Cadmium,  $n = 2$  Gallium oder Indium usw. Wir wissen, daß im System Kupfer/Zinn bis zu 1,3 Elektronen/Atom die  $\alpha$ -Phase auftritt; die Aktivierungsenergie einer Do-

norreaktion nimmt innerhalb dieser  $\alpha$ -Phase zu (Abb. 3). Bei 1,6 Elektronen/Atom tritt die  $\gamma$ -, bei 1,75 Elektronen/Atom die  $\epsilon$ - und bei 2,4 Elektronen/Atom die  $\eta$ -Phase auf. Man sieht aus Abb. 3, daß die Aktivierungsenergie in der  $\gamma$ -Phase ein Maximum durchläuft [2]. Es

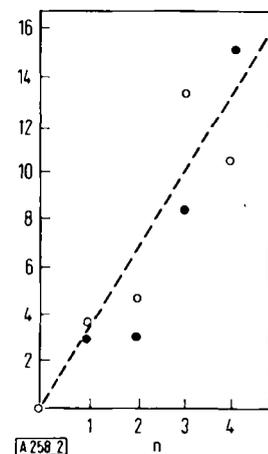


Abb. 2. Aktivierungsenergie für die Donatorreaktion  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  an Silber, in das höherwertige Elemente aus der 4. (○) oder 5. (●) Periode eindotiert wurden.

Ordinate: Quadratwurzel aus der Zunahme der Aktivierungsenergie  $\sqrt{\Delta A}$  [(kcal/Mol)<sup>1/2</sup>]  
Abszisse: Stellung des eindotierten Elementes im Periodensystem (siehe Text)

gibt viele andere Beispiele, bei denen dieses Maximum ebenfalls in der  $\gamma$ -Phase liegt. Die punktierte Kurve zeigt die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Elektronenkonzentration. Sie weist ein ähnliches Maximum auf, d. h. Widerstand und Aktivierungsenergie laufen parallel; man könnte auch sagen: Katalyse und Stromleitung laufen parallel. Die Theorie der Metalle sagt, daß die  $\gamma$ -Phase ein Maximum des Widerstandes

[1] G.-M. Schwab, Trans. Faraday Soc. 42, 689 (1946).

[2] G.-M. Schwab u. A. Karatzas, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 50, 242 (1944).

hat, weil sie außerordentlich wenige unbesetzte Niveaus darbietet. Die Katalyse ist hier also mit diesen unbesetzten Niveaus verknüpft.

wirken nur eine sehr geringe Abnahme, die ihre Ursache wahrscheinlich ebenfalls in der Bildung kovalenter Bindungen hat [3].

Dotiert man Zinkoxyd mit Lithiumoxyd, so nehmen die freien Elektronen und die Leitfähigkeit ab; dotiert man mit Gallium, so nimmt die Leitfähigkeit zu (Abb. 6a). Die Aktivierungsenergie für die Oxydation von Kohlenmonoxyd nimmt ebenfalls ab, d. h. die Katalyse wird

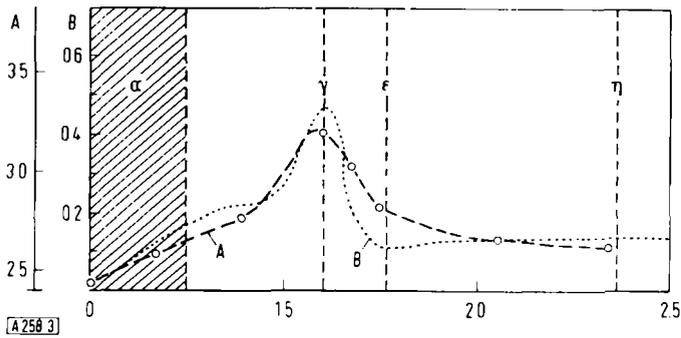


Abb. 3. Abhängigkeit (A) der Aktivierungsenergie für die Reaktion  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  und (B) des elektrischen Widerstandes von der Elektronenkonzentration im System Cu/Sn.  
Ordinate A: Aktivierungsenergie [kcal/Mol]  
B: spezifischer elektrischer Widerstand [ $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ ] $\cdot 10^4$   
Abszisse: Elektronenkonzentration [Elektronen/Atom]

In Abb. 4 ist die spezifische Leitfähigkeit geschmolzenen Zinns als Funktion des Antimon-Gehaltes aufgetragen. Bei 30 Atom-% Antimon bildet sich eine feste intermetallische Verbindung. Antimon setzt die Leitfähigkeit herab, da es Elektronen zur Bildung kovalenter Bindungen beansprucht. Abb. 5 zeigt, daß infolgedessen auch die Aktivierungsenergie der Ameisensäurespaltung (Donatorreaktion) abnimmt. Zusätze von Kupfer be-

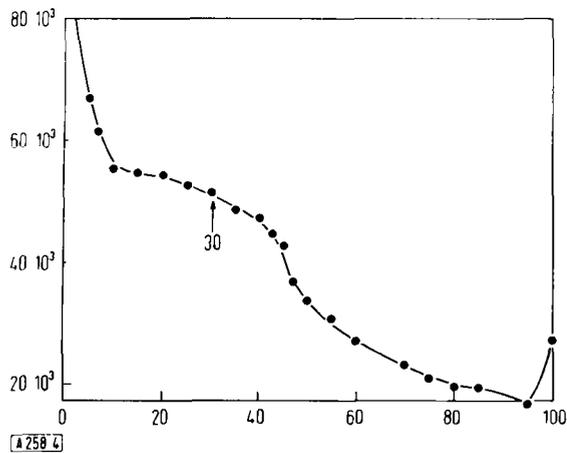


Abb. 4. Spezifische elektrische Leitfähigkeit des Systems Sn/Sb bei Raumtemperatur.  
Ordinate: spezifische Leitfähigkeit [ $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]  
Abszisse: Antimongehalt [Atom-%]

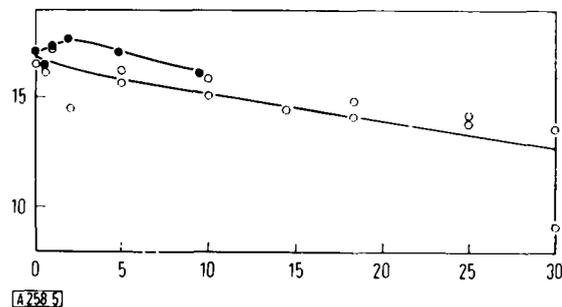


Abb. 5. Aktivierungsenergie der Reaktion  $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  an Sn bei Dotierung mit Cu (●) oder Sb (○).  
Ordinate: Aktivierungsenergie [kcal/Mol]  
Abszisse: Cu- oder Sb-Gehalt [Atom-%]

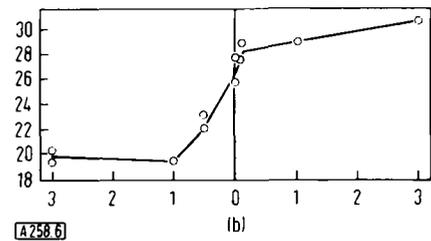
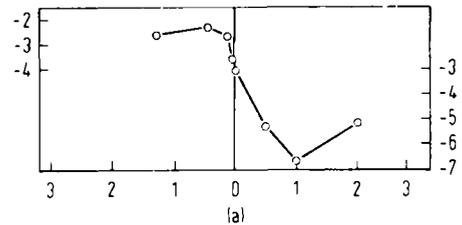


Abb. 6a. Spezifische elektrische Leitfähigkeit von dotiertem Zinkoxyd  
Ordinaten:  $\log k$  [ $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]

Abszisse (Mitte nach links): Galliumoxydzusatz [Mol-%];  
 $T = 600^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$ .  
(Mitte nach rechts): Lithiumoxydzusatz [Mol-%];  
 $T = 394^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ atm}$ .

Abb. 6b. Aktivierungsenergie der Oxydation von Kohlenmonoxyd an dotiertem Zinkoxyd.

Ordinate: Aktivierungsenergie [kcal/Mol]  
Abszisse (Mitte nach links): Galliumoxydzusatz [Mol-%]  
(Mitte nach rechts): Lithiumoxydzusatz [Mol-%]

besser, wenn die Leitfähigkeit besser wird (Abb. 6b). In diesem Halbleiter sind die quasifreien Elektronen für die Katalyse maßgebend. Die Oxydation von CO ist also eine Acceptorreaktion. In dem System Kohlenoxyd/Sauerstoff ist der Acceptor natürlich der Sauerstoff, und in der Tat ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdruck proportional [4].

An einem p-Leiter wie Nickeloxyd bewirkt die Addition von Lithiumoxyd eine Vermehrung der Defektelektronen, verbesserte Leitfähigkeit, aber auch eine verbesserte Katalyse der Kohlenoxyd-Oxydation, d. h. eine kleinere Aktivierungsenergie. Hier sind also die Defektelektronen für die Katalyse maßgebend. Der Elektronendonator ist das Kohlenmonoxyd, und entsprechend ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Partialdruck des Kohlenmonoxyds proportional und vom Sauerstoffdruck unabhängig [4].

Eine andere Donatorreaktion ist der Zerfall von Distickstoffmonoxyd. Sie wird wie die CO-Oxydation nicht nur am p-Leiter, sondern auch am n-Leiter katalysiert (Abb. 7). Der Zusatz von Lithiumoxyd zum Katalysator Zinkoxyd vermindert wieder die Zahl der freien Elektronen, aber jetzt wird die Aktivierungsenergie kleiner. Der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall ist eine Donatorreaktion,

[3] G.-M. Schwab, Dechema-Monogr. 38, 205 (1960).

[4] G.-M. Schwab u. J. Block, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 5, 756 (1954).

weil die Desorption des bei der Zersetzung entstehenden chemisorbierten Sauerstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der Sauerstoff muß ein Elektron entlassen, um desorbiert zu werden. Ein solcher Prozeß wird aber umso schwieriger, je mehr Elektronen im Katalysator vorhanden sind [4].

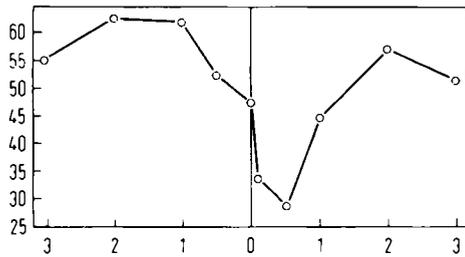


Abb. 7. Aktivierungsenergie des Distickstoffmonoxydzerfalls an dotiertem Zinkoxyd.  
Ordinate: Aktivierungsenergie [kcal/Mol]  
Abszisse (Mitte nach links): Galliumoxydzusatz [Mol-%]  
(Mitte nach rechts): Lithiumoxydzusatz [Mol-%]

Daß im Zinkoxyd wirklich die Elektronen im Leitfähigkeitsband für die Chemie bestimmend sind, wird durch Versuche gezeigt, bei denen man die Elektronen nicht wie bei der thermischen Katalyse durch Erwärmen ins Leitfähigkeitsband befördert, sondern durch Bestrahlung mit UV-Licht, das vom Zinkoxyd absorbiert wird. Auch so kann man Acceptor-moleküle, z. B. Sauerstoff, katalytisch aktivieren: schüttelt man Zinkoxyd in Methanol (Abb. 8) oder Äthanol und belichtet, so wird Sauerstoff aufgenommen. In der Lösung kann man Formaldehyd und Ameisensäure bzw. Acetaldehyd und Essigsäure nachweisen. Hier ist das Zinkoxyd also der feste Sensibilisator einer freiwilligen photochemischen Reaktion. Man kann durch Bestrahlung natürlich auch eine unfreiwillige Reaktion erzwingen, d. h. man kann z. B. aus Sauerstoff und Wasser mit belichtetem Zinkoxyd Wasserstoffperoxyd machen [5].

Elementare Halbleiter, wie Germanium, Silicium oder Aluminiumantimonid, können durch Dotierung sowohl p- wie n-leitend gemacht werden. Hier findet man charakteristische chemische Unterschiede, die nur von

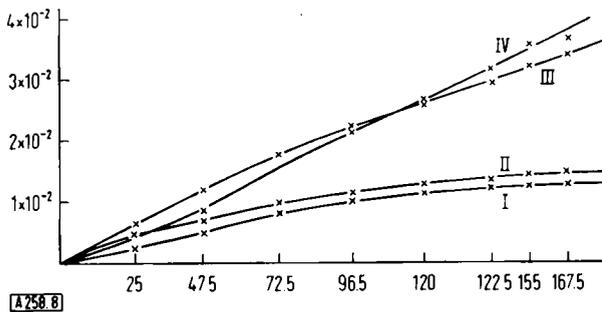


Abb. 8. Oxydation von Methanol an dotiertem Zinkoxyd oder Zink-sulfid bei Bestrahlung mit UV-Licht.  
Kurve I: ZnO  
Kurve II: ZnS  
Kurve III: ZnO (doppelte Menge)  
Kurve IV: ZnS (doppelte Menge)  
Ordinate: O<sub>2</sub>-Verbrauch [cm<sup>3</sup>]  
Abszisse: Zeit [Stunden]

[5] G.-M. Schwab, *Advances Catalysis related Subjects* 9, 229 (1956).

diesem Leitungscharakter abhängen. Abb. 9 zeigt die Äthylen-hydrierung an Germanium, das Bruchteile eines Promille an Zusätzen enthält. Zwischen dem p- und dem n-Zustand besteht ein wesentlicher Unterschied: an p-Germanium, das mit Indium oder Gallium dotiert ist oder das man durch Indiumüberdotierung aus einem ursprünglich mit Arsen in den n-Zustand verschobenen Germanium erhält, wird Äthylen mit sehr geringer Aktivierungsenergie und schon in der Nähe der Zimmertemperatur hydriert. An n-Germanium dagegen, das mit Arsen oder mit Antimon dotiert wurde, ist die Aktivierungsenergie wesentlich höher, und daher beginnt die Hydrierung hier erst zwischen 400 und 450 °C [6].

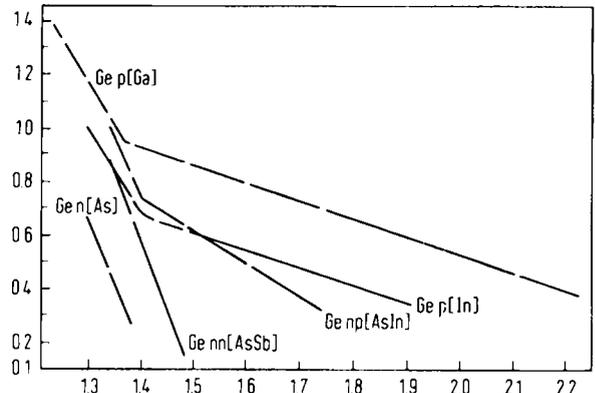


Abb. 9. Äthylenhydrierung an dotiertem Germanium.  
Ordinate: Reaktionsgeschwindigkeit [willkürliche Einheiten]  
Abszisse:  $1/T \cdot 10^3$  [1/°C]

Man kann einen Halbleiter nicht nur als Katalysator verwenden, sondern – und das ist technisch sehr wichtig – als Träger für ein katalytisch aktives Material. Träger sind katalytisch inaktiv. Aluminiumoxyd hat auf Ameisensäure bis 300 °C keinen Einfluß. Wird aber auf dem Aluminiumoxyd Nickel, Kobalt oder Silber nieder-

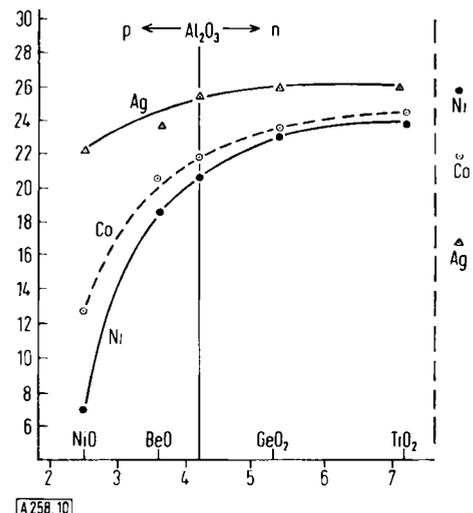
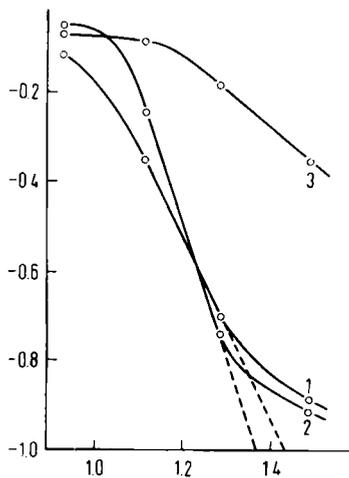


Abb. 10. Aktivierungsenergie der Reaktion  $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  an verschieden dotiertem Aluminiumoxyd mit Metallüberzug.  
Rechts außen: Aktivierungsenergie der Reaktion an kompakten Metallen  
Ordinate: Aktivierungsenergie [kcal/Mol]  
Abszisse: spezifische elektrische Leitfähigkeit des Trägers [ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]  $\cdot 10^6$

[6] G.-M. Schwab, G. Greger, St. Krawczynski u. J. Penzkofer, *Z. physik. Chem. N. F.* 15, 363 (1958).

geschlagen, so ist dieses Metall katalytisch aktiv und zersetzt Ameisensäure oder hydriert Äthylen (Abb. 10). Die Aktivierungsenergie dieser Reaktionen kann nun dadurch beeinflusst werden, daß nicht das Metall, sondern der Träger dotiert wird. In Abb. 10 ist das Aluminiumoxyd durch höherwertige Oxyde unter Erhöhung seiner Leitfähigkeit oder durch niederwertige Oxyde unter Verminderung seiner Leitfähigkeit dotiert worden [7]. Nicht nur katalytische Reaktionen lassen sich bei Berücksichtigung des Leitungsverhaltens besser verstehen, sondern auch Oberflächenreaktionen, bei denen der Festkörper selbst Reaktionspartner ist. In Abb. 11 ist die Reaktion zwischen pulverförmigem Zinkoxyd und pulverförmigem wasserfreiem Kupfersulfat dargestellt. Die Reaktion verläuft freiwillig und vollständig unter Bildung von Kupferoxyd und Zinksulfat. Mit reinem Zinkoxyd (Kurve 1) ist die Aktivierungsenergie 25 kcal/Mol. Diese Energie ist erforderlich, damit die Zwischengitter-Zinkionen zum Kupfersulfatkristall diffundieren, diesen umhüllen und dann Kupferoxyd und Zinksulfat bilden können. Wird aber das Zinkoxyd mit Galliumoxyd dotiert, so daß seine Leitfähigkeit steigt, weil mehr



[A 258 11]

Abb. 11. Geschwindigkeit der Festkörperreaktion von ZnO mit CuSO<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Dotierung des ZnO.

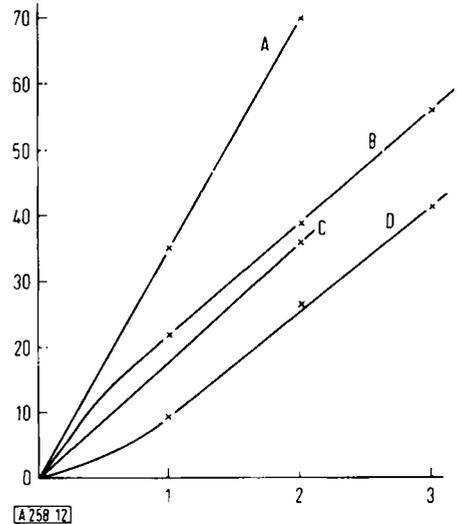
Kurve 1: ZnO  
 Kurve 2: ZnO + 1 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Kurve 3: ZnO + 1 % Li<sub>2</sub>O  
 Ordinate: Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit  
 Abszisse:  $1/T \cdot 10^3$  [1/°C]

Donortermine oder mehr quasifreie Elektronen im Gitter vorhanden sind, so wird die Reaktion langsamer. Kurve 2 ist steiler, d. h. die Reaktion braucht jetzt eine höhere Aktivierungsenergie (36 kcal/Mol). Die Aktivierung für die Leitfähigkeit bedeutet hier also eine Desaktivierung für die Oberflächenreaktion, weil zwischen den quasifreien Elektronen und den Zwischengitterionen ein Gleichgewicht besteht. Das ist eine Folgerung aus der Wagner-Schottkyschen Fehlordnungstheorie. Wird mit Lithiumoxyd dotiert, so sinkt die Aktivierungsenergie auf 8 kcal/Mol, weil im lithium-dotierten Zinkoxyd viel mehr Zwischengitterplätze besetzt sind als im reinen Zinkoxyd (Kurve 3) [8].

[7] G.-M. Schwab, J. Block u. G. Schultze, *Naturwissenschaften* 44, 482 (1957); *Angew. Chem.* 71, 101 (1959).

[8] G.-M. Schwab u. M. Rau, *Z. physik. Chem. N. F.* 9, 127 (1956); *ibid.* 17, 257 (1958).

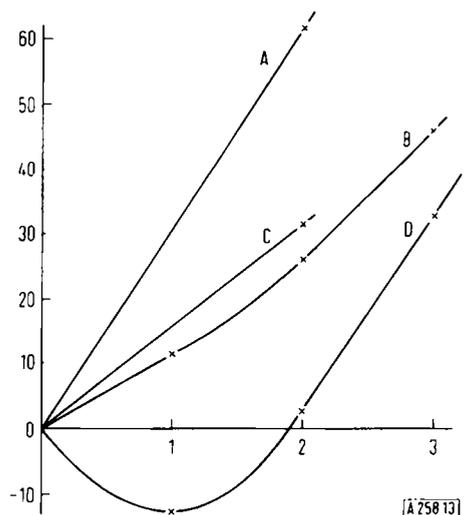
Entsprechende Beziehungen sind zwischen dem Reaktionsvermögen und der Leitfähigkeit von Ionenleitern zu erwarten. Beispielsweise ist Bleichlorid ein reiner Anionenleiter, in dem Chlorid-Ionen durch das Vorhandensein von Anionenlücken beweglich und reaktionsfähig sind. Ersatz von zweiwertigen Blei-Kationen durch einwertige Ionen, z. B. Dotierung mit Kaliumchlorid, sollte die Zahl der Anionenlücken vermehren und damit die Reaktion  $\text{PbCl}_2 + \text{BaO} \rightarrow \text{PbO} + \text{BaCl}_2$  erleichtern. Ebenso sollten höherwertige Anionen wirken, etwa Sulfid, Sulfat oder Phosphat. Abb. 12 zeigt, daß diese Erwartung erfüllt ist. Abb. 13 zeigt, daß die Änderungen der Anionenleitfähigkeit denselben Gesetzen folgen [9]. Eine Anomalie scheint beim Einbau von



[A 258 12]

Abb. 12. Reaktion von dotiertem PbCl<sub>2</sub> mit BaO

Kurve A: Zusatz von Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;  $\Delta$ Anionenladung = +2  
 Kurve B: Zusatz von KCl;  $\Delta$ Kationenladung = -1  
 Kurve C: Zusatz von PbS;  $\Delta$ Anionenladung = +1  
 Kurve D: Zusatz von LaCl<sub>3</sub>;  $\Delta$ Kationenladung = +1  
 Ordinate: Herabsetzung der Temperatur des Reaktionsbeginns [°C]  
 Abszisse: Menge des Zusatzes [Mol-%]



[A 258 13]

Abb. 13. Leitfähigkeit von dotiertem PbCl<sub>2</sub>

Kurve A: Zusatz von Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
 Kurve B: Zusatz von KCl  
 Kurve C: Zusatz von PbS  
 Kurve D: Zusatz von LaCl<sub>3</sub>.  
 Ordinate: Herabsetzung der Temperatur beginnender Leitfähigkeit [°C]  
 Abszisse: Menge des Zusatzes [Mol-%]

[9] G.-M. Schwab in J. H. de Boer: *Reactivity of Solids*. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 392.

La<sup>3+</sup> vorzuliegen. Man sollte eine Abnahme der Chlorid-Ionen-Leerstellen und damit eine Reaktionshemmung erwarten, was anfänglich auch zutrifft. Bei höheren Zusätzen wird die Reaktion aber erleichtert. Das ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß nunmehr Blei-Kationen über vermehrt entstandene Kationen-Leerstellen beweglich werden. Kürzlich hat *G. Eulitz* in unserem Laboratorium durch Überführungsmessungen zeigen können, daß im lanthan-dotierten Bleichlorid auch die Blei-Ionen beweglich werden.

### Schlußbetrachtung

Im ganzen ergibt sich, daß mehrere Faktoren berücksichtigt werden müssen, um Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Oberflächenchemie, Katalyse und Festkörperreaktion zu konstruieren, die der experimen-

tellen Prüfung standhalten. Durch Dotierung kann die Leitfähigkeit verschoben und aus der Verschiebung der Leitfähigkeit können physikalisch begründete Schlüsse hinsichtlich der besetzten und unbesetzten Elektronenzustände gezogen werden. Bei der chemischen Reaktion, die man am dotierten Festkörper ablaufen läßt, muß durch kinetische Untersuchungen zunächst festgestellt werden, welcher Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Erst wenn dies geschehen ist, zeigt sich, daß logisch einheitliche Zusammenhänge zwischen dem Leitvermögen eines Festkörpers und den chemischen Eigenschaften bestehen. Der Gewinn aus solchen Untersuchungen ist, daß man Auskünfte über die Elektronenbesetzung der Festkörperzustände und damit auch über die elektronische Natur der chemischen Festkörperreaktion erhält.

Eingegangen am 13. März 1962 [A 258]

## Herstellung und Reaktionen des Cyclooctatriens

VON DR. W. SANNE UND DR. O. SCHLICHTING

HAUPTLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK AG.,  
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

*Cyclooctatrien, durch Reduktion aus Cyclooctatetraen oder durch Diels-Alder-Reaktion und intramolekulare Wurtz-Fittig-Synthese aus Butadien zugänglich, enthält zwei aktivierte Methylengruppen. Sein Doppelbindungssystem kann unter Diels-Alder-Reaktion, Epoxydierung, Halogenierung usw. reagieren. Dichlorcarben addiert sich transannular zu einem Bicyclononan.*

### Herstellung

Cyclooctatrien wurde erstmals von *Willstätter* aus Pseudopelletierin dargestellt [1].

Bei der katalytischen Hydrierung des Cyclooctatetraens erhielten *W. Reppe* und Mitarbeiter [2] je nach den Bedingungen Cyclooctan oder Cycloocten. Bisher war es nicht möglich, auf diesem Wege auch zum Cyclooctadien oder Cyclooctatrien zu gelangen.

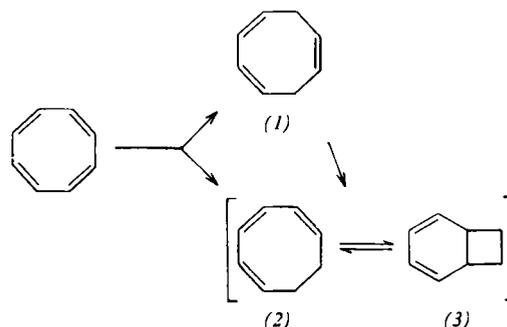
Die partielle Reduktion des Cyclooctatetraens unter Ab-sättigung nur einer Doppelbindung ist mehrfach beschrieben worden [3]. In der Regel entstehen Gemische der beiden isomeren Cyclooctatriene (1) und (2).

[1] *R. Willstätter* et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3442 (1911); 48, 5518 (1915).

[2] *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager* u. *T. Toepel*, Liebigs Ann. Chem. 560, 12 (1948).

[3] *W. Reppe* et al., Liebigs Ann. Chem. 560, 15 (1948); *A. C. Cope* et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 2515 (1950); 74, 4867 (1952); US-Pat. 2644848 (1950), General Anilin (*L. E. Craig*); US-Pat. 2644849 (1951), General Anilin (*L. E. Craig* u. *I. J. Ressa*); *L. E. Craig, R. M. Eloffson* u. *I. J. Ressa*, J. Amer. chem. Soc. 75, 481 (1933); US-Pat. 2700021 (1950), General Anilin (*R. M. Eloffson*); *W. O. Jones*, J. chem. Soc. (London) 1954, 1808; *Th. Kauffmann, H. Hacker, Ch. Kosel* u. *W. Schoeneck*, Angew. Chem. 72, 918 (1960); *K. Ziegler* u. *H. Wilms*, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950); *V. D. Azatjan*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 98, 403 (1954).

Das Gleichgewichtsgemisch aus (2) und (3) läßt sich auch aus Butadien durch eine Diels-Alder-Synthese darstellen [4].



Vornehmlich zum 1.3.6-Cyclooctatrien (1) führt die Reduktion von Cyclooctatetraen mit einem Überschuß von Zinkstaub, der mit Kupfer aktiviert ist, in wäßriger Suspension bei mäßig erhöhten Temperaturen und allmählicher Zugabe von 0,05 bis 0,2 Äquivalenten Alkalilauge

[4] *K. Alder* u. *H. Dortmann*, Chem. Ber. 87, 1492 (1954).