

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 12 · SEITE 617–652

21. JUNI 1966

## Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen

von prof. dr. h.-p. boehm

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

An der Oberfläche von Festkörpern sind häufig strukturfremde Atome oder Atomgruppierungen gebunden. Die Chemie dieser „End-Gruppen“ an der Festkörperoberfläche wird an einigen Beispielen besprochen. Bei Diamant und graphitischem Kohlenstoff und auch noch bei Siliciumdioxid sind die Fremdatome covalent gebunden, während bei Titandioxid und Aluminiumoxid vorwiegend ionenartige Bindung der Oberflächengruppen vorliegt. Oxide sind normalerweise mit einer monomolekularen Hydroxidschicht bedeckt. Wertigkeitsänderungen der Metallatome führen zu Veränderungen der Acidität der Oberfläche; bei der Reduktion oberflächenständiger  $Ti^{4+}$ -Ionen bekommt die  $TiO_2$ -Oberfläche sauren Charakter.

### 1. Einleitung

An der Oberfläche eines kristallinen Festkörpers ist die dreidimensionale periodische Anordnung der Atome unterbrochen. Man kann die Oberfläche deshalb als extreme Gitterstörung betrachten. Bei Molekülgittern liegen auch in der Oberfläche vollständige Moleküle vor; an der Oberfläche treten nur solche Kräfte auf, die den Zusammenhalt der Moleküle im Kristall bewirken. Diese van der Waals-Kräfte können kristallfremde Moleküle oder Atome nur relativ locker binden. An solchen Oberflächen ist nur physikalische Adsorption möglich.

Bei Ionengittern und Gittern aus covalent verknüpften Raumnetzen sind hingegen die in der Oberfläche liegenden Ionen oder Atome koordinativ ungesättigt, sie besitzen „freie Valenzen“. Daher können strukturfremde Atome, Atomgruppen oder Ionen relativ fest gebunden werden (Chemisorption).

In den meisten Verbindungen liegen Übergänge zwischen Ionenbindung und covalenter Bindung vor. Präzise Bestimmungen der Elektronendichte-Verteilung<sup>[1]</sup> zeigten schon bei LiF eine Andeutung von „Bindungen“, d.h. erhöhte Elektronendichte, zwischen Kationen und Anionen.

Die gleiche Überlegung wie bei Kristallen gilt auch bei amorphen Festkörpern, die ja in kleinen Bereichen ebenfalls eine quasikristalline Nahordnung zeigen, bedingt

durch die geometrische Anordnung der Valenzrichtungen. Beispielsweise liegen auch im amorphen Siliciumdioxid wie dem Kieselgel infolge der  $sp^3$ -Hybridisierung der Siliciumatome  $SiO_4$ -Tetraeder vor.

Die Stärke der Bindung zu den chemisorbierten Atomen kann in weiten Grenzen variieren. Eine Oberflächenverbindung liegt dann vor, wenn die Bindung in Art und Stärke den Bindungen im Inneren des Festkörpers oder in normalen chemischen Verbindungen entspricht.

Wirklich „saubere“ Oberflächen sind selten, da durch die Atmosphäre reaktionsfähige Partner, insbesondere Sauerstoff und Wasser, angeboten werden. Viele Stoffe sind daher unter normalen Bedingungen von Oberflächenoxiden oder -hydroxiden bedeckt. Durch diese Beladung wird der Charakter der Oberfläche entscheidend beeinflußt.

Die Kenntnis des Verhaltens der Oberflächenbelegung ist für viele technische Anwendungen wichtig. Oberflächenverbindungen spielen eine wichtige Rolle – abgesehen von der heterogenen Katalyse – bei Reibungs- und Schmiervorgängen, bei der Verstärkung von Kautschuk durch Füllstoffe oder von Kunstharzen durch Glasfasern, beim Verhalten von Pigmenten in Lacken und Druckfarben, bei Textilhilfsmitteln oder bei der Adhäsion von Leuchtstoffen in Fernseh-Bildröhren, um nur einige Beispiele zu nennen. Dennoch ist das Gebiet der Oberflächenverbindungen nur selten zusammenfassend bearbeitet worden. Zum Teil mag dies daran liegen, daß nur bei Substanzen mit großer spezifischer Oberfläche die Menge der an der Oberfläche gebundenen Fremdatome analytisch ins Gewicht fällt. Die normalen Methoden der chemischen Analyse können nur bei Substanzen mit einigen hundert Quadratmeter Oberfläche pro Gramm angewendet

[1] J. Krug, B. Wagner, H. Witte u. E. Wölfel, Naturwissenschaften 40, 599 (1953).

werden. Bei kleineren spezifischen Oberflächen, bis Größenordnungsmäßig  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , müssen besonders angepaßte Mikroverfahren benutzt werden. Bei noch kleineren spezifischen Oberflächen, wie sie bei grobkristallinem Material vorliegen, können die an der Oberfläche gebundenen Fremdatome allenfalls durch physikalische Methoden erfaßt werden.

Im folgenden werden an einigen Beispielen die Strukturen und Reaktionen typischer Oberflächenverbindungen beschrieben. Die für viele katalytische Vorgänge wichtige Chemisorption an Metallen kann hier nicht behandelt werden.

## 2. Oberflächenverbindungen an diamantartigen Strukturen

Der Diamant ist zur Untersuchung der Oberflächenverbindungen besonders gut geeignet. Im Diamantgitter, in dem auch Silicium und Germanium kristallisieren, sind die Atome infolge ihrer  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung tetraedrisch verknüpft. Der Diamant gilt als Prototyp eines Kristalls mit rein covalenter Bindung. Am häufigsten ist die Spaltfläche (111), d. h. die Oktaederfläche, in der pro C-Atom eine Bindung unterbrochen ist. Bereits 1918 wurde beobachtet, daß normalerweise hydrophobes Diamantpulver nach Behandlung mit Oxidationsmitteln hydrophil wird<sup>[2]</sup>. In der Natur vorkommende Diamanten aus vulkanischen Schloten, z. B. bei Kimberley, sind hydrophob, während Diamanten aus sekundären Lagerstätten, den Seifen, hydrophil sind.

Dieses Verhalten beruht auf der Bildung von Oberflächenoxiden<sup>[3]</sup>. Diamantpulver mit Oberflächenoxiden zeigt in Wasser eine höhere Benetzungswärme als Diamantpulver ohne Oberflächenoxide. Bei der Behandlung des oberflächlich oxidierten Diamantpulvers mit Wasser bilden sich Carboxygruppen (Abb. 1a). Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff oder durch Deuteriumaustausch ergaben, daß nahezu alle Wasserstoffatome in Form von Carboxygruppen vorliegen<sup>[4]</sup>. Die größte Menge des Sauerstoffs ist nicht in den Carboxygruppen sondern in noch unbekannter Form fixiert. Vermutungen, daß an den Oktaederflächen tertiäre Hydroxygruppen gebunden seien (Abb. 1c), wurden nicht bestätigt. Weitere denkbare sauerstoffhaltige Gruppen an der Diamantoberfläche sind in Abbildung 1b, 1d und 1e dargestellt.

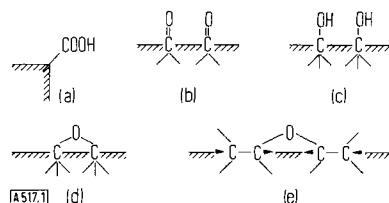


Abb. 1. Funktionelle Gruppen an der Diamantoberfläche.  
 (a) Carboxygruppe an einer Kante (nachgewiesen);  
 (b) Carbonylgruppen an der (100)-Fläche (vermutet);  
 (c) tertiäre Hydroxygruppen an der (111)-Fläche (nicht nachweisbar);  
 (d) Äthergruppierung an der (111)-Fläche (vermutet);  
 (e) Äthergruppierung an der (110)-Fläche (vermutet).

[2] K. A. Hofmann: Anorganische Chemie. Verlag Vieweg, Braunschweig 1918, S. 287.

[3] H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck u. R. Sappok, Angew. Chem. 76, 742 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 669 (1964).

[4] R. Sappok u. H.-P. Boehm, unveröffentlicht.

[5] Wir danken Herrn Prof. K. H. Haussler, Heidelberg, für diese Messungen.

Eine Struktur der Oberflächenoxide mit ungepaarten Elektronen am Sauerstoff konnte ebenfalls ausgeschlossen werden. Bei einem Sauerstoffgehalt von  $320 \mu\text{g}/\text{Atom/g}$  Diamant wurden durch Elektronenspinresonanz-Messungen nur  $7 \mu\text{val}$  ungepaarte Elektronen/g Diamant gefunden<sup>[5]</sup>. Ganz ähnliche Ergebnisse zeigten sich auch bei durch Ausheizen von Oberflächenoxiden befreitem Diamantpulver nach Behandlung mit Fluor, Chlor oder Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen. Dabei wurden  $200 \mu\text{val}$  Halogen oder  $230 \mu\text{val}$  Wasserstoff pro Gramm Diamant gebunden<sup>[3]</sup>. In den Spektren der Substanzen traten entsprechende Absorptionsbänder auf. Während bei diesen Reaktionen die Intensität des Elektronenspin-Resonanzsignals nur geringfügig abnahm, veränderte es sich stärker in Form und Breite. Daraus folgt, daß die ungepaarten Elektronen in der Nähe der Oberfläche sitzen.

Auch im Hochvakuum ( $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr) bei  $800^\circ\text{C}$  von Oberflächenoxiden befreiter Diamant zeigte keine wesentlich größere Resonanzabsorption ( $11 \mu\text{val}$  freie Radikale/g Diamant). Das könnte daran liegen, daß die Oberfläche durch Verunreinigungen, z. B. Dämpfe aus dem Hochvakuum-Fett, rasch kontaminiert wird. Vermutlich hatten sich aber bereits bei diesem niedrigen Druck beim Erkalten erneut Oberflächenoxide gebildet. Der Reibungswiderstand des Diamanten steigt stark an, wenn seine Oberfläche im Ultrahochvakuum ( $5 \cdot 10^{-10}$  Torr) von Oberflächenoxiden befreit wird. Wird diese Oberfläche dem Restgas-Druck von  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr ausgesetzt, so fällt der Reibungswiderstand innerhalb 20 min auf den normalen, an der Luft gemessenen Wert<sup>[6]</sup>. Durch chemische Analyse konnte allerdings an im Hochvakuum bei  $950^\circ\text{C}$  ausgeheiztem und erkaltetem Diamant so gut wie kein gebundener Sauerstoff festgestellt werden<sup>[4]</sup>. Eine Bestätigung der Bildung von Oberflächenoxiden unter diesen Bedingungen brachten Beugungsuntersuchungen mit energiearmen Elektronenstrahlen<sup>[7]</sup>.

Diese Methode<sup>[8]</sup> ist besonders gut geeignet zur Untersuchung der Struktur der Oberflächenverbindungen und auch der „nackten“ Oberfläche. Die Oberfläche eines Kristalls von einigen Millimetern Durchmesser wird mit einem Elektronenstrahl bestrahlt, dessen Energie zwischen 20 und 200 eV verändert wird. Die zugehörige Wellenlänge ( $0,6 \text{ \AA}$  bei 20 eV) entspricht Größenordnungsmäßig den Abständen der Atome im Gitter. Infolge der geringen Eindringtiefe, die nur wenige Atomschichten umfaßt, gibt das Beugungsbild die Struktur der Oberfläche wieder. Die Messungen müssen wegen der geringen Energie der Elektronen zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-10}$  Torr erfolgen. Unter diesen Bedingungen sind nicht mehr alle Oberflächenverbindungen stabil.

Eine reine, ungestörte Oberfläche gibt die Beugungsinterferenzen der Grundstruktur. Haben die Fremdatome oder die oberflächenständigen Atome des Kristalls eine andere, periodisch wiederholte Anordnung mit größerer Elementarzelle als im Kristallgitter, so sind dessen Reflexen zusätzliche Interferenzen überlagert, die im Bezug auf die Indizierung der „normalen“ Reflexe gebrochene Indizes haben. Eine Strukturanalyse der Oberflächenschicht aus den Reflexen ist möglich, obwohl die Schwierigkeiten über das bei der Röntgenstrukturanalyse übliche hinausgehen.

[6] F. P. Bowden u. A. E. Hanwell, Nature (London) 201, 1279 (1964).

[7] J. B. Marsh u. H. E. Farnsworth, Surface Sci. 1, 3 (1964).

[8] Englisch: low-energy electron diffraction. Eine Übersicht über die damit erhaltenen Ergebnisse bringt J. J. Lander, Surface Sci. 1, 125 (1964).

Die wichtigsten durch Beugung langsamer Elektronen erhaltenen Ergebnisse seien kurz skizziert: während „atomar saubere“ Metallocberflächen, z.B. die (100)-Flächen von Nickel<sup>[9]</sup> oder Chrom<sup>[10]</sup>, die ideale Struktur des kubisch flächen- bzw. raumzentrierten Gitters besitzen, treten bei „sauberen“ Silicium- oder Germaniumoberflächen (Diamant-Gitter) Reflexe mit gebrochenen Indizes auf<sup>[11-13]</sup>. In einer frischen (111)-Spaltfläche sind die Si-Tetraeder so verzerrt, daß jeweils zwei oberflächenständige Si-Atome statt 3,84 Å nur 2,6 Å voneinander entfernt sind. Natürlich werden dabei auch die Si-Atome der unmittelbar darunter liegenden und der übernächsten Schicht aus ihren normalen Positionen gedrängt. Diese Struktur ist noch instabil. Beim Tempern bei 700 °C (Ge bei 300 °C) diffundiert etwa ein Viertel der oberflächenständigen Si-Atome an andere Stellen. Es entsteht eine Oberflächenstruktur mit nebeneinanderliegenden gewellten Sechsringen<sup>[12]</sup>. Der Abstand Si–Si in den Ringen errechnet sich aus den Atomkoordinaten zu ca. 2,2 Å gegenüber einer normalen Bildungslänge von 2,35 Å. Das deutet auf einen gewissen Doppelbindungscharakter hin; Lander<sup>[8, 13]</sup> spricht von „warped benzene rings“. Auch eine Struktur aus Si-Ketten mit „konjugierten Doppelbindungen“ und gleichfalls 2,2 Å Si–Si-Abstand wurde vorgeschlagen<sup>[14]</sup>.

Gegen beide Strukturen, in denen ein Teil der Atome der obersten Schicht fehlt, spricht allerdings die Beobachtung, daß Oberflächenstrukturen mit idealer Periodizität entstehen, wenn an diesen Oberflächen Sauerstoff<sup>[11]</sup> oder Jod<sup>[13]</sup> bei tiefen Temperaturen chemisorbiert wird<sup>[15]</sup>. Außerdem sind Verbindungen mit Doppelbindungen des Siliciums oder des Germaniums nicht bekannt.

Die in der Oberfläche liegenden freien Valenzen zeigen eine ausgeprägte Tendenz, sich gegenseitig abzusättigen. Die dabei freigesetzte Energie reicht aus, um das Gitter stark zu verzerren. Diese Ergebnisse machen verständlich, warum beim Diamanten keine starke Elektronenspinresonanz beobachtet werden kann. Es ist beim Diamanten anscheinend nicht möglich, eine saubere Oberfläche mit zweidimensionaler Ordnung zu erhalten. Interferenzen traten nur nach Behandlungen auf, die zur Bildung von Oberflächenverbindungen führen, z.B. nach Einwirkung von Königswasser oder von Wasserstoff (bei 700 °C)<sup>[7]</sup>. Die sonst recht wirksame Methode zur Gewinnung sauberer Oberflächen durch Beschießen mit Ar<sup>+</sup>-Ionen erzeugte eine „amorphe“ Oberfläche, ohne regelmäßig wiederholte Ordnung, die keine Interferenzen gab<sup>[\*]</sup>.

[9] A. U. MacRae, *Surface Sci.* 1, 319 (1964).

[10] C. A. Haque u. H. E. Farnsworth, *Surface Sci.* 1, 378 (1964).

[11] R. E. Schlier u. H. E. Farnsworth, *J. chem. Physics* 30, 917 (1959).

[12] J. J. Lander u. J. Morrison, *J. chem. Physics* 37, 729 (1962).

[13] J. J. Lander u. J. Morrison, *J. appl. Physics* 34, 1403 (1963).

[14] R. Seiwatz, *Surface Sci.* 2, 473 (1964).

[15] Vgl. N. R. Hansen u. D. Haneman, *Surface Sci.* 2, 566 (1964).

[\*] Bei der Korrektur: J. J. Lander u. J. Morrison, *Surface Sci.* 4, 241 (1966), berichten, daß die saubere (111)-Oberfläche des Diamanten ähnlich wie die des Germaniums gewellte Sechsringe enthält. Nach Behandlung mit H<sub>2</sub> bei 900 bis 1000 °C trat die ideale Periodizität auf, während mit O<sub>2</sub> keine geordneten Oberflächenstrukturen erhalten wurden.

Nach Behandlung von Diamantpulver mit H<sub>2</sub> bei 700 °C zeigte das Beugungsbild der Diamantoberfläche starke Reflexe mit ganzzahligen Indizes und nur schwache Reflexe der Ordnung 1/2. Es ist anzunehmen, daß dabei C–H-Gruppen entstanden. Hierauf weist auch die geringe Benetzungswärme in Wasser hin<sup>[3]</sup>.

Deutliche Effekte traten auch bei der Einwirkung von Sauerstoff (2·10<sup>-6</sup> Torr) auf die Diamantoberfläche auf<sup>[7]</sup>. Bei Zimmertemperatur veränderte sich das Beugungsbild nur langsam, rascher bei erhöhter Temperatur. Während bei der Chemisorption von Sauerstoff an Silicium die Reflexe halber Ordnung gelöscht wurden<sup>[11]</sup>, traten sie bei den Oberflächenoxiden des Diamanten häufig auf<sup>[7]</sup>. Eine Strukturanalyse liegt nicht vor; man kann aber annehmen, daß Sauerstoffbrücken die freien Valenzen der C-Atome absättigen, wobei ebenfalls eine Verzerrung des Diamantgitters eintritt (Abb. 1d und 1e).

An der (111)-Fläche des Siliciums (oder Germaniums) wird pro Si-Atom ein Atom Jod oder Brom chemisorbiert. Die Halogenatome sitzen nicht, wie man erwarten würde, direkt über den oberflächenständigen Si-Atomen, sondern jeweils über der Mittes eines aus drei Si-Atomen gebildeten Dreiecks<sup>[12]</sup>. Vermutlich sind 3d-Orbitale des Chlors an der Bindung beteiligt. Weitere eigenartige Oberflächenstrukturen entstehen bei der Chemisorption von Phosphor<sup>[12]</sup> oder Aluminium<sup>[16]</sup> an der (111)-Fläche des Siliciums.

Auch beim Diamanten wird Chlor anscheinend anders als Sauerstoff oder Wasserstoff gebunden. Im IR-Spektrum des mit Wasserstoff behandelten Diamanten fanden wir eine Absorption bei 2850 cm<sup>-1</sup><sup>[4]</sup> (C–H-Bindung).

Beim Cl-Diamanten lag dagegen die Absorption bei 1410 cm<sup>-1</sup> und nicht, wie erwartet, zwischen 600 und 800 cm<sup>-1</sup>. Im O-Diamanten beobachteten wir eine Absorption bei 1760 cm<sup>-1</sup>, die auf Carbonylgruppen schließen läßt. Carbonylgruppen könnten leicht an der (100)-Fläche des Diamanten vorkommen (Abb. 1b), an der (111)-Fläche nur nach Lösung einer weiteren C–C-Bindung. Carbonylgruppen an der (100)-Fläche wären Teil eines gewellten, starren C<sub>6</sub>-Ringes, wenn man die C-Atome der zweiten und dritten Schicht mitbetrachtete. Damit stünde die beobachtete relativ hohe Frequenz der Absorption in Einklang. Eine sehr breite Absorption bei 1000–1300 cm<sup>-1</sup> könnte auf Ätherbrücken an den (111)- und (110)-Flächen (Abb. 1d bzw. 1c) beruhen.

Wie mikrogravimetrische und gasanalytische Untersuchungen der Oxidation ergaben, wird Diamantpulver unterhalb 360 °C nicht kontinuierlich oxidiert<sup>[3]</sup>. Das Gewicht nimmt bis zu einem Endwert zu. Dennoch wird CO<sub>2</sub> gebildet, vermutlich durch Oxidation exponierter C-Atome. Die Oberflächenoxide werden im Vakuum bei 950 °C fast vollständig zersetzt. Dabei entsteht auch CO<sub>2</sub>. Nimmt man an, daß jedes oberflächenständige C-Atom ein O-Atom bindet, so müssen in der Oberfläche isolierte C-Atome zurückbleiben, die bei erneuter Oxidation als CO<sub>2</sub> entfernt werden, bevor eine Oxidschicht an der Oberfläche entsteht.

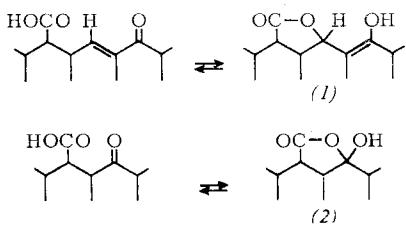
[16] J. J. Lander u. J. Morrison, *Surface Sci.* 2, 553 (1964).

### 3. Oberflächenverbindungen am schwarzen Kohlenstoff

Elementarer Kohlenstoff tritt als Diamant, als Graphit und als graphitähnlicher, mikrokristalliner Kohlenstoff auf. Während sich vom Diamantgitter die aliphatischen Kohlenstoffverbindungen ableiten, sind die Schichten des Graphitgitters der Urtyp aller aromatischen Verbindungen. In den Schichten sind die Atome jeweils mit drei Nachbarn durch  $\sigma$ -Bindungen verknüpft ( $sp^2$ -Hybridisierung). Die vierten Valenzelektronen sind als  $\pi$ -Elektronen gebunden, die leicht von Atom zu Atom in der Schicht wandern können. Die Schichten werden durch van der Waals-Kräfte relativ locker zusammengehalten (Abstand = 3,35 Å). Mikrokristalliner Kohlenstoff besteht aus Schichtpaketen, in denen ca. 3 bis 30 aromatische Schichten von etwa 10 bis 1000 Å Durchmesser regellos aufeinander gestapelt sind (turbostratische Ordnung)<sup>[17]</sup>. Die Oberflächenverbindungen entsprechen den „Endgruppen“ aus der Chemie der Polymeren. Aus der Struktur der hochkondensierten aromatischen Schichten folgt, daß bei Graphit oder mikrokristallinem Kohlenstoff Oberflächenverbindungen nur an den Schichträndern (Prismenflächen des Graphits) erwartet werden können. An den Basisflächen können andere Atome oder Moleküle nur über die  $\pi$ -Elektronen relativ schwach adsorbiert werden, es sei denn, sie wären an Fehlstellen gebunden.

Wenn mikrokristalliner Kohlenstoff dicht unterhalb der Entzündungstemperatur mit Sauerstoff behandelt wird, entstehen Oberflächenoxide mit sauren Eigenschaften. Wird der Kohlenstoff hingegen durch Erhitzen von Oberflächenverbindungen befreit und im Vakuum oder unter Inertgas abgekühlt, so vermag er bei Sauerstoff-Zutritt bei Zimmertemperatur Säuren zu binden. Dabei bilden sich basische Oberflächenoxide. Je nach Vorbehandlung kann der gleiche Kohlenstoff überwiegend saure oder nur basische Gruppen tragen<sup>[18]</sup>. Die Menge der basischen Oberflächenoxide ist stets geringer als die der sauren Oberflächenoxide, doch enthalten alle Kohlen mit sauren Oberflächenoxiden zusätzlich basische Oberflächenoxide. Typische Neutralisationswerte liegen bei 80–250 mval NaOH/100 g und 10–50 mval HCl/100 g (Aktivkohlen).

Erste Versuche, die Konstitution der sauren Oberflächenoxide mit chemisch-analytischen Methoden aufzuklären, unternahmen Villars<sup>[19]</sup> sowie Hofmann und Ohlerich<sup>[20]</sup>.



[17] U. Hofmann u. D. Wilms, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 504 (1936).

[18] H. R. Kruyt u. G. S. de Kadt, Kolloid-Z. 47, 44 (1929).

[19] D. S. Villars, J. Amer. chem. Soc. 69, 214 (1947); 70, 3655 (1948).

[20] U. Hofmann u. G. Ohlerich, Angew. Chem. 62, 16 (1950).

Die sauren Oberflächenoxide, die bei der Einwirkung von Sauerstoff auf mikrokristallinen Kohlenstoff bei ca. 400 °C gebildet werden, enthalten vier Arten saurer Gruppen. Carboxy-, phenolische Hydroxy- und Carbonylgruppen wurden nachgewiesen. Eine Carboxy- und eine Carbonylgruppe bilden sehr wahrscheinlich Lactone (1)<sup>[21]</sup> oder (2).

In gründlich oxidierten Präparaten kamen die vier Gruppen in äquivalenten Mengen vor. Wurde der Kohlenstoff bei Raumtemperatur mit wässrigen Lösungen starker Oxidationsmittel behandelt (z.B. Ammoniumpersulfat), so ließen sich auf je eine der übrigen Gruppen zwei Carboxygruppen nachweisen, von denen sich eine bei ca. 200 °C unter  $CO_2$ -Entwicklung zersetzt. In Abbildung 2 ist ein Modell mit allen nachgewiesenen funktionellen Gruppen dargestellt.

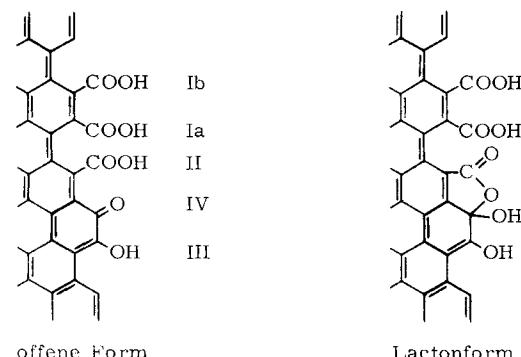


Abb. 2. Modell, das alle in den sauren Oberflächenoxiden des Kohlenstoffs nachgewiesenen funktionellen Gruppen enthält. Die Anordnung der Gruppen in einer dichten Reihe ist nicht bewiesen. Häufig scheinen zwei Carboxygruppen oder zwei Carbonylgruppen dicht benachbart zu sein. Die Carboxygruppen können dann Anhydride bilden [3].

Ia: Carboxygruppe, decarboxyliert bereits bei ca. 200 °C, (nur bei Präparaten, die bei 20–150 °C oxidiert wurden);

Ib: Carboxygruppe, decarboxyliert erst über 325 °C;

II: Carboxygruppe, die als Lacton vorliegt;

III: phenolische Hydroxygruppe;

IV: Carbonylgruppe, die mit der Carboxygruppe II zum Lacton (oder Lactol) reagiert.

Die sauren Oberflächengruppen sind am einfachsten durch Neutralisation mit Basen nachzuweisen. Freie Carboxygruppen reagieren mit Hydrogencarbonat, die Lactonringe werden von Natriumcarbonat geöffnet, und die phenolischen Gruppen werden erst von Natriumhydroxid neutralisiert. Die Carbonylgruppe addiert Natriumäthylat zum Salz eines Halbacetals =  $C(OC_2H_5)_2O^- Na^+$ <sup>[22]</sup>. Außerdem wurden in oxidiertem Kohlenstoff auch ungepaarte Elektronen nachgewiesen<sup>[23]</sup>.

Zur Bestimmung der sauren Oberflächengruppen wird meistens die Neutralisation mit verdünnter Natronlauge herangezogen. Die Proben werden mit eingestellter NaOH geschüttelt, anschließend wird der Verbrauch durch Rücktitration in einem aliquoten Teil bestimmt. Dabei ist es wichtig, genügend lange zu schütteln, z.B. 16 Stunden<sup>[3, 22]</sup> oder sogar 36–60 Stunden<sup>[24]</sup>, um vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Endwerte der Neutralisation werden bei 0,01 N NaOH nach 96 Std., bei 0,05 N NaOH bereits nach 12 Std.

[21] V. A. Garten, D. E. Weiss u. J. B. Willis, Austral. J. Chem. 10, 295 (1957).

[22] H.-P. Boehm, E. Diehl u. W. Heck, Ind. Carbon Graphite, im Druck.

[23] J. B. Donnet u. G. Henrich, Bull. Soc. chim. France 1960, 1609; J. B. Donnet, G. Henrich u. G. Riess, Rev. gén. Caoutchouc Plastiques 38, 1803 (1961).

[24] B. R. Puri u. R. C. Bansal, Carbon 1, 457 (1964).

erreicht [24a]. Mit stärkerer Natronlauge wird hingegen mehr Natriumhydroxid verbraucht, die Endwerte entsprechen dann dem Natriumäthylatwert; mit 0,25 N-Lösung werden sie nach 96 Std., mit 1 N NaOH erst nach 36 Std. erhalten. Die Verwendung von Bariumhydroxid [24] hat zwei Nachteile: 1. Poröse Kohlen enthalten fast stets adsorbiertes  $\text{CO}_2$ , das unlösliches  $\text{BaCO}_3$  bildet ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kann hingegen bei der Rücktitration erfaßt werden und stört deshalb nicht); 2. das Wasserstoffion kann äquivalent oder äquimolar gegen zweiwertige Kationen ausgetauscht werden (Abb. 3). Äqui-

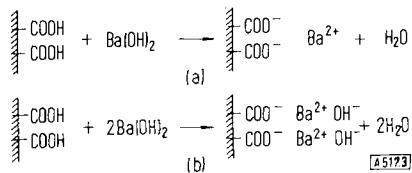


Abb. 3. Reaktionsschema für äquivalenter (a) und äquimolaren (b) Ionenaustausch. Beispiel: Neutralisation oberflächenständiger Carboxygruppen.

valenter Ionenaustausch tritt ein, wenn die Ladungen in der Oberfläche dicht benachbart sind (z.B. in Kunstharz-Ionenaustauschern). Äquimolarer Ionenaustausch, bei dem an Stelle eines einwertigen ein zweiwertiges (oder mehrwertiges) Kation und zum Ladungsausgleich zusätzliche Anionen gebunden werden, erfolgt bei relativ großer Entfernung der Ladungen. Die Möglichkeit äquimolaren Ionenaustauschs mit mehrwertigen Ionen muß bei allen Nachweisreaktionen für Oberflächengruppen berücksichtigt werden. Die Ladungen werden dabei besser ausgeglichen als bei äquivalentem Austausch. *Pauling* [25] wies darauf hin, daß in einem Kristallgitter die positiven Ionen die Stellen größten negativen Potentials einnehmen und umgekehrt. Gleiches gilt für die Oberfläche [26]. Es stellt sich der Zustand des geringsten Potentials mit kleinstmöglicher Entfernung der entgegengesetzten Ladungen ein. — Die Erscheinung des äquimolaren Ionenaustauschs wurde zuerst bei dem Tonmineral Kaolinit von *Armin Weiss* [26] beobachtet, dann auch an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche gefunden [27]. Die stärker sauren Gruppen der Oberflächenoxide des Kohlenstoffs scheinen allerdings genügend dicht beieinander zu sitzen, um äquivalenten Austausch zu gewährleisten [3, 24].

Auf sehr elegante Weise wurde nachgewiesen [28], daß Sauerstoff an Graphitkristallen fast ausschließlich an den Prismenflächen chemisorbiert wird. Einkristalle von 2 mm Durchmesser und ca. 0,1 mm Höhe wurden mit Sauerstoff beladen. Die beim Ausheizen im Vakuum bei  $900^\circ\text{C}$  abgegebenen Kohlenoxide wurden massenspektrometrisch bestimmt. Bei der Wiederholung des Versuches wurden die Kristalle zuvor in Richtung der Schichtebenen fünfach gespalten, so daß bei gleicher Größe der Prismenflächen sechsmal soviel Basisflächen vorhanden waren. Die abgegebene Gasmenge wurde dadurch nicht beeinflußt.

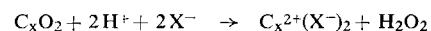
Ruß, die bei  $2400\text{--}3000^\circ\text{C}$  graphitiert wurden, haben eine sehr homogene Oberfläche [29]. Die Oberfläche der isometrischen Teilchen besteht fast nur aus den Basisflächen pyramidenförmiger Graphitkristalle, deren Spitzen im Zentrum der

- [24a] *H. P. Boehm u. H. J. Kuhn*, unveröffentlicht.
- [25] *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. 51, 1010 (1929).
- [26] *Ar. Weiss*, Kolloid-Z. 158, 22 (1958); Z. anorg. allg. Chem. 299, 92 (1959).
- [27] *H.-P. Boehm u. M. Schneider*, Z. anorg. allg. Chem. 301, 326 (1959).
- [28] *G. R. Hennig* in: Proc. 5th Conf. on Carbon, 1961. Pergamon Press, London-New York 1962, Bd. I, S. 143.
- [29] *R. A. Beebe u. D. M. Young*, J. physic. Chem. 58, 93 (1954).

Teilchen liegen [30]. Das hat zur Folge, daß graphitierte Russ bei der Oxidation fast keine sauren Oberflächenoxide bilden [31].

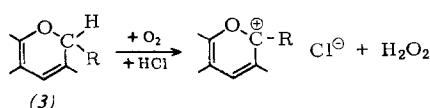
Mit den funktionellen Gruppen an der Kohlenstoffoberfläche können die üblichen Reaktionen, die aus der organischen Chemie bekannt sind, durchgeführt werden. Die Carboxygruppen lassen sich mit Diazomethan [3, 20, 22, 31–33], Alkoholen [3], Acetylchlorid [3] oder  $\text{SOCl}_2$  [3, 22, 31] umsetzen. Friedel-Crafts-Reaktionen und Curtiuscher Abbau sind möglich [3, 22]. Die Phenole reagieren mit p-Nitrobenzoylchlorid oder mit 2,4-Dinitrofluorbenzol [3, 22]. Die Carbonylgruppen addieren Äthylat; mit Hydroxylamin entstehen Oxime [22].

Obwohl die basischen Oberflächenoxide länger bekannt sind [34] als die sauren Oberflächenoxide, weiß man über ihre Konstitution noch nichts Sichereres. Mineralsäure wird von Kohlenstoff nur in Gegenwart von Sauerstoff gebunden [35]. Die Adsorption hängt, wenigstens unter 20 Torr, vom  $\text{O}_2$ -Partialdruck ab [36, 37]. Ein Teil der gebundenen Säure wird – vor allem bei höheren Konzentrationen – sicherlich physikalisch adsorbiert, denn sie läßt sich durch Lösungsmittel, z.B. Toluol, verdrängen [38, 39]. Das deutet darauf hin, daß hierbei eine relativ schwache Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen der Schichten stattfindet; vielleicht entstehen Protonenkomplexe der aromatischen Schichten [38, 40]. Nach *Burstein* und *Frumkin* [41] sollte bei der Reaktion von basischen Oberflächenoxiden mit Säuren  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen,

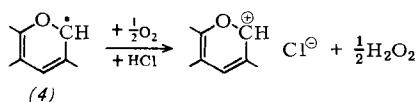


jedoch wurde es nie in der erwarteten Menge nachgewiesen. Das mag an der durch Kohle katalysierten Zersetzung liegen. Eine Substanz, die KJ oxidiert, wurde wiederholt beobachtet [42]. Neuere Untersuchungen [43] zeigten, daß die Säure relativ langsam sorbiert wird; die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in der überstehenden Lösung durchläuft ein Maximum. Die Salze der basischen Oberflächenoxide zersetzen sich im Vakuum schon ab  $60^\circ\text{C}$  [43]. *Garten* und *Weiss* [39] nehmen an, daß der Sauerstoff in chromen-ähnlichen Strukturen (3) vorliegt, in denen die positive Ladung nach Säurezutritt ähnlich wie in Benzypyrylium-Salzen delokalisiert wird.

- [30] *E. A. Kmetko* in: Proc. 1st and 2nd Conf. on Carbon, University of Buffalo, N.Y. (1956), S. 21; *H.-P. Boehm*, Z. anorg. allg. Chem. 297, 315 (1958).
- [31] *H.-P. Boehm*, *E. Diehl* u. *W. Heck*, Rev. gén. Caoutchouc Plastiques 41, 461 (1964).
- [32] *M. L. Studebaker*, *E. W. D. Huffman*, *A. C. Wolfe* u. *L. G. Nabors*, Ind. Engng. Chem. 48, 162 (1956).
- [33] *H.-P. Boehm* u. *E. Diehl*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 642 (1962).
- [34] *F. E. Bartell* u. *E. J. Miller*, J. Amer. chem. Soc. 44, 1866 (1922); 45, 1106 (1923); *E. J. Miller*, ibid. 46, 1150 (1924); 47, 1270 (1925).
- [35] *R. Burstein* u. *A. Frumkin*, Z. physik. Chem. A 141, 219 (1929).
- [36] *N. Schilow*, *G. Schatunowskaja* u. *K. Tschmutow*, Z. physik. Chem. A 149, 211 (1930).
- [37] *O. Bretschneider*, Z. physik. Chem. A 159, 436 (1932).
- [38] *B. Steenberg*, Dissertation, Universität Uppsala, 1944.
- [39] *V. A. Garten* u. *D. E. Weiss*, Austral. J. Chem. 10, 309 (1957).
- [40] Vgl. z.B. *H. H. Perkampus* u. *E. Baumgarten*, Angew. Chem. 76, 965 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 776 (1964).
- [41] *R. Burstein* u. *A. Frumkin*, Doklady Akad. Nauk SSSR 32, 327 (1941).
- [42] *A. B. Lamb* u. *L. W. Elder*, J. Amer. chem. Soc. 53, 137 (1931); *J. M. Kolthoff*, ibid. 54, 4473 (1932); *A. King*, J. chem. Soc. (London) 1934, 22.
- [43] *H.-P. Boehm* u. *M. Voll*, unveröffentlicht.



Freie Radikale wie in (4) könnten ebenfalls für die Reaktion verantwortlich sein [39].



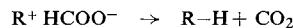
Dagegen spricht, daß Carbonium- und Oxoniumbasen gewöhnlich sehr schwach sind und man beim Auswaschen vollständige Hydrolyse erwarten sollte. Die gebundene Säure läßt sich jedoch aus den Kohlen mit Wasser nicht vollständig auswaschen [44,45]. Das Anion muß ionisch gebunden sein, denn es ist austauschbar [38,45]. Kationische Stellen bei Ruß wurden durch Hydridübertragungsreaktionen nachgewiesen [45]; so ließ sich Isopropanol in 50-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Aceton oxidieren:



Der ursprüngliche Ruß konnte nach Oxidation mit Triphenylmethylperchlorat ebenfalls Isopropanol oxidieren:



Das entsprechende Formiat zersetzt sich unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung [45]:



Da Säure nur in Gegenwart von Sauerstoff gebunden wird, der im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden kann [43], ist man berechtigt, von basischen Oberflächenoxiden zu sprechen. Vermutlich spielen sie eine wichtige Rolle bei der Sauerstoffübertragung durch Kohlenstoff in Luftsauerstoff-Elementen oder bei der Verwendung von Kohlenstoff als Depolarisator in anderen Zellen.

Wasserstoff und Halogene, aber auch andere chemische Elemente, werden an der Oberfläche des Graphits und des mikrokristallinen Kohlenstoffs gebunden. Bei Kohlenstoff, der aus Kohlenwasserstoffen oder anderem organischen Material gewonnen wurde, z.B. bei Ruß, ist der größte Teil der freien Valenzen an den Rändern der Kohlenstoffschichten mit Wasserstoff abgesättigt.

#### 4. Oberflächenverbindungen an Siliciumdioxid

Siliciumdioxid kommt in zahlreichen kristallinen Modifikationen und in amorpher Form vor. Abgesehen vom Stischowit mit Rutilstruktur und dem sehr unbeständigen faserigen Siliciumdioxid mit  $\text{SiS}_2$ -Struktur [46] enthalten alle Modifikationen das bekannte Raumnetz aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die über ihre Ecken verknüpft sind. Bei der Si-O-Bindung liegt ein Übergang zwischen dem

[44] E. J. Miller, J. physic. Chem. 36, 2967 (1932).

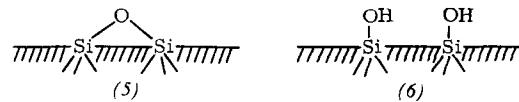
[45] D. Rivin: Proc. 5th Conf. on Carbon, 1961. Pergamon Press, London-New York 1963, Bd. II, S. 199.

[46] Ar. Weiss u. Al. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 276, 95 (1954).

[47] W. Noll, Angew. Chem. 75, 123 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 73 (1963).

ionischen und dem covalenten Typ vor [47,48]. Der Bindungswinkel am Sauerstoff in der Siloxanbindung  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  liegt nahe bei  $140^\circ$  [49]. Das deutet auf eine Beteiligung der durch die  $\sigma$ -Bindung nicht beanspruchten Elektronenpaare des Sauerstoffs an der Bindung zwischen Si und O (d- $\pi$ p $\pi$ -Bindung).

Die Oberflächenchemie des Siliciumdioxids erscheint zunächst sehr viel einfacher als die des Kohlenstoffs. Unter normalen Bedingungen sind nur zwei „Endgruppen“ an der Oberfläche denkbar, Siloxangruppen (5) und Silanolgruppen (6).



Die weitaus meisten Untersuchungen wurden mit amorphem Siliciumdioxid mit großer spezifischer Oberfläche durchgeführt, in erster Linie wohl deshalb, weil es vielfältige technische Anwendung findet. So wird z.B. poröses Silicagel als Adsorptions- und Trockenmittel verwendet, andere Präparate mit kugelförmigen Teilchen kolloider Dimensionen dienen als Füllstoffe in Kautschuk und Kunststoffen.  $\text{SiO}_2$  wird auch als Pudergrundlage, als Zusatz zu Zahnpasten und in der Textilindustrie benutzt.

Als für viele Messungen besonders gut geeignet erwies sich das sehr reine und porenfreie „Aerosil“ [\*] (und „Cabosil“ [\*]), das durch Flammenhydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  hergestellt wird.

U. Hofmann und Mitarbeiter [50] erkannten als erste, daß die freien Valenzen der Siliciumatome am Rande der Siliciumschichten der Tonminerale durch Silanolgruppen abgesättigt sein müssen. Carman [51] kam zum gleichen Schluß für kolloides amorphes  $\text{SiO}_2$ .

Früher wurde die Menge der oberflächenständigen Silanolgruppen aus dem Glühverlust bei  $1000-1100^\circ\text{C}$  bestimmt. Dabei treten aber Schwierigkeiten auf: Viele durch Kondensation niedermolekularer Kieselsäuren entstandene Präparate enthalten auch im Inneren der Teilchen Silanolgruppen, die übrig blieben, weil sie bei der Kondensation keinen Partner fanden. Bei  $1000^\circ\text{C}$  werden diese Silanolgruppen zum größten Teil, aber nicht vollständig zersetzt. Kleine Mengen von OH-Gruppen wurden sogar in Quarzglas [52,53] und in Bergkristall [54] durch ihre Infrarot-Absorption nachgewiesen. Daneben können auch Wassermoleküle sehr fest adsorbiert sein, so daß sie beim Trocknen bei 150 bis  $200^\circ\text{C}$  nicht entweichen [55]. Man kann dieses adsorbierte Wasser nach Karl Fischer titrieren. Wenn man den Glühverlust entsprechend korrigiert, kommt man zu Silanolgehalten, die mit den z.B. durch Umsetzung mit Thionylchlorid [27] erhaltenen Ergebnissen gut übereinstimmen [56].

[48] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 201 (1965).

[49] F. Liebau, Z. Naturforsch. 15b, 468 (1960); Acta crystallogr. 14, 1103 (1961).

[50] U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Angew. Chem. 47, 539 (1934).

[51] P. C. Carman, Trans. Faraday Soc. 36, 964 (1940).

[52] A. J. Moulson u. J. P. Roberts, Nature (London) 182, 200 (1958).

[53] H. Schäfer u. K. Etzel, Z. anorg. allg. Chem. 301, 137 (1959).

[54] G. O. Brunner, H. Wondratschek u. F. Laves, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 735 (1961).

[55] W. Stöber, Kolloid-Z., 145, 17 (1956).

[56] W. Noll, K. Damm u. R. Fauss, Kolloid-Z. 169, 18 (1960).

Aus dem Glühverlust lässt sich häufig eine sehr dichte Packung der Silanolgruppen an der Oberfläche errechnen. Die maximal mögliche Packungsdichte kann man aus der Struktur der kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen abschätzen. *De Boer*<sup>[57]</sup> kam so für Cristobalit und Tridymit auf  $4,55\text{--}4,85 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ . Die für verschiedene

Tabelle 1. Packungsdichte der Silanolgruppen an verschiedenen Kristallflächen des Siliciumdioxids [58].

Modifikation	Fläche	Packungsdichte [OH/100 $\text{\AA}^2$ ]	
		[a]	[b]
Quarz ( $d = 2,655$ )	(001)	9,6	8,5
	(101)	6,0	5,2
Cristobalit ( $d = 2,32$ )	(100)	7,9	7,6
	(101)	5,6	5,3
Tridymit	(111)	4,5	4,4
	(001)	4,5	4,5
	(100)	4,8	4,7

[a] für kristallines  $\text{SiO}_2$ .

[b] umgerechnet für amorphes  $\text{SiO}_2$  aufgrund der Dichte  $d = 2,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Kristallflächen errechneten Ergebnisse<sup>[58]</sup> sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Berücksichtigt man noch die geringere Dichte des amorphen  $\text{SiO}_2$  und mittelt man über die Kristallflächen, so erhält man eine Packungsdichte von ca.  $5 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$  bei amorphem  $\text{SiO}_2$ . Es wurden jedoch fast immer niedrigere Werte gemessen (vgl. [59]).

Hydroxygruppen an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche wurden auch infrarotspektroskopisch nachgewiesen. Bei Aerosil, das bei  $30^\circ\text{C}$  entgast worden war, traten Absorptionen bei  $3750 \text{ cm}^{-1}$  (isolierte Silanolgruppen), bei  $3660 \text{ cm}^{-1}$  (Hydroxygruppen mit schwachen Wasserstoffbrücken) und bei  $3520 \text{ cm}^{-1}$  (starke Wasserstoffbrücken) auf<sup>[60]</sup>. Beim Erhitzen ging bei  $500^\circ\text{C}$  zuerst die Absorption bei  $3520 \text{ cm}^{-1}$  zurück; nach Entgasung bei  $940^\circ\text{C}$  verschwand auch die Spitze bei  $3660 \text{ cm}^{-1}$ , wobei gleichzeitig die Intensität der Absorption bei  $3750 \text{ cm}^{-1}$  zunahm. Man kann daraus schließen, daß mehr als zwei Hydroxygruppen in den Komplexen enthalten sein müssen, die bei  $3660 \text{ cm}^{-1}$  absorbieren, da sonst nach Abspaltung von Wasser keine OH-Gruppe zurückbliebe. Die Beobachtung, daß die OH-Gruppen mit der stärkeren Wasserstoffbrücken-Bindung zuerst abgespalten werden, wurde wiederholt bestätigt<sup>[61,62]</sup>. Verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten wurden auch beim OH/OD-Austausch der Silanolgruppen beobachtet<sup>[62]</sup>. Besonders gut geeignet zur Unterscheidung zwischen Silanolgruppen und Wasser sind die Kombinations- und Obertonschwingungen im kurzweligen Bereich zwischen 1 und  $3 \mu$ <sup>[63-65]</sup>.

Ein  $\text{SiO}_2$ -Teilchen kann als extrem hochpolymere Polykieselsäure betrachtet werden. Mit den Silanolgruppen an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche lassen sich viele chemische Re-

[57] *J. H. deBoer u. J. M. Vleeskens*, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B 61, 2 (1958).

[\*] Hersteller von Aerosil: Degussa, Hanau; Hersteller von Cabosil: Cabot Corp., Cambridge, Mass. (USA).

[58] *M. Schneider*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1962.

[59] *H.-P. Boehm u. M. Schneider*, Kolloid-Z. 187, 128 (1963).

[60] *R. S. McDonald*, J. physic. Chem. 62, 1168 (1958).

[61] *G. I. Young*, J. Colloid Sci. 13, 67 (1958); *A. W. Kissel* u. *W. I. Lygin*, Kolloidnjy Ž. 21, 581 (1959).

[62] *J. J. Fripiat, M. C. Gastuche u. R. Brichard*, J. physic. Chem. 66, 805 (1962).

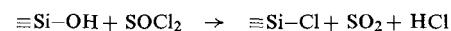
[63] *G. Wirz*, Naturwissenschaften 50, 466 (1963).

[64] *G. Wirz*, Naturwissenschaften 51, 211 (1964).

[65] *J. H. Anderson jr. u. K. A. Wickersheim*, Surface Sci. 2, 252 (1964).

aktionen durchführen. Die Silanolgruppen reagieren schwach sauer; man kann sie in konzentrierter  $\text{NaCl}$ -Lösung mit  $\text{NaOH}$  titrieren<sup>[66]</sup>. Nach unserer Erfahrung sind bei  $\text{pH} = 9,0$  alle Silanolgruppen neutralisiert, bei weiterem  $\text{NaOH}$ -Zusatz werden Siloxanbindungen geöffnet. Bei der Neutralisation mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tritt äquimolare Reaktion ein<sup>[27]</sup>.

#### Die Reaktion mit Thionylchlorid



ist ebenfalls zur Bestimmung von Silanolgruppen geeignet, sofern die Substanz keine engen Poren besitzt<sup>[27, 67, 68]</sup>. In engen Poren werden das Reagens und die Reaktionsprodukte so fest gehalten, daß sie sich durch Entgasen bei  $200^\circ\text{C}$  nicht vollständig entfernen lassen.

Allerdings wurde mit Zerewitinoff-Bestimmungen ein höherer Gehalt an aktivem Wasserstoff gefunden als der Chloridaufnahme mit  $\text{SOCl}_2$  entsprach<sup>[69]</sup>, doch kann das auf sehr fest adsorbiertem Wasser beruhen (siehe unten). Bei porösem Vycor-Glas, das zu 96 % aus  $\text{SiO}_2$  besteht, verschwand nach Behandlung mit  $\text{SOCl}_2$  die OH-Absorption im IR-Spektrum; nach anschließender Einwirkung von  $\text{NH}_3$  deutete das Spektrum auf  $\text{Si}-\text{NH}_2$ -Gruppen<sup>[70]</sup>.

Technische Bedeutung hat die Veresterung mit Alkoholen<sup>[71]</sup>. Sie ist auch, über Methoxy- oder Kohlenstoffgehalt, zur analytischen Bestimmung der Silanolgruppen geeignet. Durch die Veresterung der Silanolgruppen wird die Oberfläche hydrophob. Derartige feinteilige Kieselsäure läßt sich dann leicht in Öle oder Wachse einarbeiten. Zur Veresterung wird das Siliciumdioxid mit dem Alkohol entweder im Autoklaven erhitzt oder – bei höheren Alkoholen – mit aufgesetzter Rektifizierkolonne erhitzt, wobei das gebildete Wasser als Azeotrop abdestilliert wird<sup>[71-73]</sup>. Die Silanolgruppen lassen sich auch mit Diazomethan methylieren<sup>[27, 74]</sup>.

Von den vielen weiteren Reaktionen seien nur die Umsetzungen mit  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ <sup>[75, 76]</sup>,  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$ <sup>[67]</sup>, mit Aluminiumtrialkylen<sup>[77]</sup> und mit  $\text{B}_2\text{H}_6$ <sup>[78, 79]</sup> erwähnt. Dabei reagiert der Wasserstoff der Silanolgruppen zu  $\text{HCl}$ , Alkan bzw  $\text{H}_2$ . Durch die Belegung mit Trimethylsilylgruppen wie in (7)

[66] *G. W. Sears jr.*, Analytic. Chem. 28, 1981 (1956); *W. M. Heston jr., R. K. Iler u. G. W. Sears jr.*, J. physic. Chem. 64, 147 (1960).

[67] *H.-P. Boehm, M. Schneider u. F. Arendt*, Z. anorg. allg. Chem. 320, 43 (1963).

[68] *J. Wartmann u. H. Deuel*, Chimia 12, 82 (1958).

[69] *J. Uytterhoeven u. H. Naveau*, Bull. Soc. chim. France 1962, 27.

[70] *M. Folman*, Trans. Faraday Soc. 57, 2000 (1961).

[71] *R. K. Iler*, US-Pat. 2657149 (1953), DuPont.

[72] *W. Stöber, G. Bauer u. K. Thomas*, Liebigs Ann. Chem. 604, 104 (1957).

[73] *C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. St. John u. J. R. McWhorter*, J. physic. Chem. 65, 20 (1961).

[74] *G. Berger*, Chem. Weekblad 38, 42 (1941); *K. H. Ebert*, Mh. Chem. 88, 275 (1957).

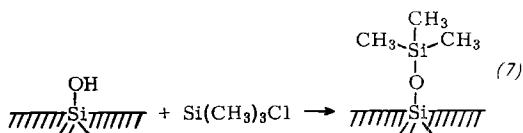
[75] *W. Stöber*, Kolloid-Z. 149, 39 (1956).

[76] *H. W. Kohlschütter, P. Best u. G. Wirz*, Z. anorg. allg. Chem. 285, 236 (1956); *G. Wirz*, u. *H. W. Kohlschütter*, Z. analyt. Chem. 198, 270 (1963).

[77] *M. Liefländer u. W. Stöber*, Z. Naturforsch. 15b, 411 (1960).

[78] *I. Shapiro u. H. G. Weiss*, J. physic. Chem. 57, 219 (1953); *H. G. Weiss, J. A. Knight u. I. Shapiro*, J. Amer. chem. Soc. 81, 1823 (1959).

[79] *C. Naccache, J. Francois-Rossetti u. B. Imelik*, Bull. Soc. chim. France 1959, 404; *C. Naccache u. B. Imelik*, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 250, 2019 (1960); *Bull. Soc. chim. France 1961*, 553.



wird die Lösungsgeschwindigkeit von feinteiligem Siliciumdioxid in Wasser stark herabgesetzt<sup>[75]</sup>. Obwohl nicht jede Silanolgruppe umgesetzt wird, schützen die Trimethylsilyl-„Schirme“ die Oberfläche. Die Beladung mit einer monoatomaren  $\text{Al}^{3+}$ -Schicht verhindert praktisch die Ablösung von  $\text{Si}(\text{OH})_4$  von der Aerosil-Oberfläche<sup>[67, 77]</sup>. Aus basischen Aluminiumchloridlösungen, die auf 1  $\text{Al}^{3+}$ -Ion 1 bis 2 Hydroxid-Ionen enthalten, werden an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen hydrolytisch adsorbiert<sup>[80]</sup>; dabei wird ein  $\text{Al}^{3+}$ -Ion pro Silanolgruppe fest gebunden<sup>[81]</sup>. Bei der hydrolytischen Adsorption wird aus den gelösten mehrkernigen Komplexen der basischen Aluminiumchlorid-Lösung,  $[\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{(3x-y)+}$ , Aluminiumhydroxid an die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche abgegeben.

Die Löslichkeit der Orthokieselsäure in Wasser beträgt ca. 1,67 mMol/l. In einer auf pH=8,2 gepufferten NaCl/NaHCO<sub>3</sub>-Lösung lösen sich bei 20°C 123 µg SiO<sub>2</sub>/ml. Beim Schütteln mit Aerosil (spezifische Oberfläche ca. 150 m<sup>2</sup>/g) wird dieser Wert in ca. 24 Stunden erreicht. Wird unter gleichen Bedingungen mit Aerosil geschüttelt, das mit Al<sup>3+</sup>-Ionen belegt wurde, so sind nach 3 Wochen erst 6 µg/ml gelöst<sup>[67]</sup>. Mit Mineralsäure lässt sich die Aluminiumschicht leicht ablösen. Viele andere Ionen werden an den Silanolgruppen der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche hydrolytisch adsorbiert<sup>[82, 83]</sup>. Dieses Verhalten lässt sich zur analytischen Trennung der Ionen an Kieselgelsäulen ausnutzen<sup>[84, 85]</sup>.

Tabelle 2. Menge und Packungsdichte der Silanolgruppen an der Aerosil-Oberfläche.

Reaktion	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Silanolgruppen		Lit.
		Menge [mval/100 g]	Packungs- dichte [OH/100 Å <sup>2</sup> ]	
Gew.-Verlust b. 1000 °C — freies H <sub>2</sub> O (K.-Fischer-Titration)	180	103	3,45	[56]
Umsetzung m. SOCl <sub>2</sub>	178	62	2,10	[69]
Zerewitinoff mit CH <sub>3</sub> MgJ od. CH <sub>3</sub> Li	178	122	4,12	[69]
Umsetzung m. SOCl <sub>2</sub>	165	87	3,17	[27]
Umsetzung m. SOCl <sub>2</sub>	145	55	2,30	[59]
Titration m. NaOH nach [66]	145	57	2,38	[86]
Umsetzung m. BCl <sub>3</sub>	145	56	2,34	[67]
Al <sup>3+</sup> -Sorption aus Al(OH) <sub>2</sub> Cl-Lösng.	145	60	2,50	[81]
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Aufnahme aus UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> bei pH=5,4, nach [82]	145	52	2,17	[87]
Methylierung mit CH <sub>3</sub> OH bei 200–250 °C	145	55	2,29	[88]
D <sub>2</sub> O-Austausch nach Entgasen b. 200 °C	145	113	4,69	[89]
Zerewitinoff mit CH <sub>3</sub> MgJ nach Entgasen bei 120–200 °C	145	109	4,52	[89]
IR-Spektroskopie	145	115	4,77	[64]

[80] H. W. Kohlschütter, S. Miedtank u. H. Getrost, Z. anorg. allg. Chem. 308, 190 (1961).

[81] H.-P. Boehm u. M. Schneider, Z. anorg. allg. Chem. 316, 128 (1962).

[82] *J. H. Stanton* u. *R. W. Maatman*, *J. Colloid Sci.* 18, 132 (1963); *D. L. Dugger, J. H. Stanton, B. N. Irby, B. L. McConnell, W. W. Cummings* u. *R. W. Maatman*, *J. physic. Chem.* 68, 757 (1964).

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse vieler Reaktionen am Aerosil zusammengefaßt. Aus der spezifischen Oberfläche und dem Umsatz in mMol/100 g läßt sich die Packungsdichte der oberflächenständigen Silanolgruppen errechnen. Tabelle 2 zeigt eine beachtenswerte Übereinstimmung der mit verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse, besonders bei den Experimenten, die mit dem gleichen Aerosil-Präparat von 145 m<sup>2</sup>/g spezifischer Oberfläche durchgeführt wurden. Mit Ausnahme der Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff oder durch D<sub>2</sub>O-Austausch wurden übereinstimmend weitaus weniger als 5 OH-Gruppen pro 100 Å<sup>2</sup> gefunden. Die Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs gaben genau den doppelten Gehalt. Stöber<sup>[55]</sup> führte das darauf zurück, daß auf jeweils zwei Silanolgruppen ein Molekül Wasser so fest adsorbiert wird, daß es auch im Hochvakuum bei 100–200 °C nicht abgegeben wird. Für diese Annahme sprechen auch die Ergebnisse der Umsetzung mit BC<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub><sup>[67]</sup>. Die Resultate der Zerewitinoff-Bestimmungen passen jedoch nicht zu dieser Erklärung, da nur ein H-Atom des Wassers mit CH<sub>3</sub>MgI reagiert. Nach der Umsetzung mit SOCl<sub>2</sub> lassen sich im IR-Spektrum bei Aerosil immer noch OH-Absorptionen beobachten<sup>[89]</sup>. Mit D<sub>2</sub>O deuteriertes Aerosil wurde mit SOCl<sub>2</sub> behandelt; danach enthielt es noch etwa die Hälfte des vorher eingetauschten Deuteriums in austauschfähiger Form. Die gegen SOCl<sub>2</sub> beständigen OH-Gruppen befinden sich also an der Oberfläche.

Es ist schwer einzusehen, warum sich nur die Hälfte der Silanolgruppen mit den übrigen Reagentien umsetzen soll, denn es ist äußerst unwahrscheinlich, daß an der Oberfläche Silandiol-Gruppen =Si(OH)<sub>2</sub> vorkommen. Diese Widersprüche bedürfen noch weiterer experimenteller Aufklärung. — Die Packungsdichte der Silanolgruppen wird durch den Verteilungszustand des SiO<sub>2</sub> beeinflußt. Sie scheint um so kleiner zu sein, je feinteiliger das Siliciumdioxid ist [90].

Auf die Existenz von Siloxangruppen an der Oberfläche des Siliciumdioxids wurde eigentlich nur aus der Beobachtung geschlossen, daß die Menge der nachgewiesenen Silanolgruppen nicht zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche ausreicht. Siliciumdioxid, das auf hohe Temperatur erhitzt wurde, enthält praktisch keine Silanolgruppen mehr. Die Entwässerung ist reversibel, solange sie unterhalb 450 °C erfolgte. Wird das  $\text{SiO}_2$  aber auf 800–1000 °C erhitzt, so tritt mit Wasserdampf bei normaler Temperatur unterhalb des Sättigungsdruckes keine Rehydroxylierung ein [61, 91, 92], und in wässriger Suspension werden die Silanolgruppen erst im Laufe von Monaten langsam zurückgebildet [93, 94].

[83] S. Ahrland, I. Grenthe u. B. Norén, Acta chem. scand. 14, 1059 (1960).

[84] G.-M. Schwab u. K. Jockers, Angew. Chem. 50, 546 (1937).

[85] H. W. Kohlschütter, H. Getrost, G. Hofmann u. H. H. Stamm, Z. analyt. Chem. 166, 262 (1959); H. W. Kohlschütter u. H. Getrost, ibid. 167, 264 (1959); H. W. Kohlschütter, S. Miedtank u. H. Getrost, ibid. 192, 381 (1963).

[86] H.-P. Boehm, unveröffentlicht.

[87] H.-P. Boehm u. D. Brand, unveröffentlicht.

[88] C. Gökc̄ek, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1963.

[89] H.-P. Boehm u. H. Wistuba, unveröffentlicht.

[90] *M. M. Jegorow, W. F. Kisselew u. K. G. Krasilnikow, Z. fiz. Chim. 35, 2234 (1961); M. M. Jegorow u. W. F. Kisselew, ibid. 36, 318 (1962).*

[91] *J. H. de Boer, M. E. A. Hermans u. J. M. Vleeskens, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B 60, 45 (1957).*

[92] M. M. Jegorow, T. S. Jegorowa, W. F. Kiszelew u. K. G. Krasilnikow, Doklady Akad. Nauk SSSR 114, 579 (1957); A. W. Kiszelew u. G. G. Muttik, Kolloidnyj Ž. 19, 562 (1957).

[93] S. P. Schdanow, Doklady Akad. Nauk SSSR 123, 716 (1958).

[94] B. W. Iljin, W. F. Kiszelew u. K. G. Krasilnikow, *Vestnik Moskovskogo Univ., Ser. Mat., Mechan., Astron., Fiz. Chim.* 12, 35 (1957), *Chem. Abstr.* 53, 807 (1959); A. A. Issirikjan u. A. W. Kiszelew, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 115, 343 (1957).

Dieser Unterschied im Verhalten wird darauf zurückgeführt, daß die Siloxangruppierung sehr stabil und reaktionsträge ist. Siloxanbrücken, die bei tiefen Temperaturen entstehen, sind noch stark „gespannt“. Die Spannung kann sich als Verzerrung der Bindungswinkel oder -längen und als stärkere Polarität der Bindung äußern. Erst bei etwa 450 °C reicht die thermische Energie aus, um die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder soweit zu verrücken, daß die Spannung aufgehoben wird.

Die Reaktionsträgheit der Siloxanbindung beruht auf dem starken  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteil. Nur infolge dieser Trägheit sind Gefäße aus Quarzglas bei relativ tiefen Temperaturen so beständig gegen viele Agentien. In der Siloxangruppierung ist die Lewis-Basizität des Sauerstoffs stark verringert; er zeigt kaum noch eine Neigung, Wasserstoffbrücken zu bilden<sup>[95]</sup>. Das hat zur Folge, daß die Oberfläche von hoherhitztem Siliciumdioxid hydrophob wird. Wasserdampf-Adsorptionsisothermen sind vom Typ III<sup>[61]</sup> nach der Klassifikation von Brunauer<sup>[96]</sup> oder, bei engporigen Substanzen, vom Typ V<sup>[91, 92, 97]</sup> (Abb. 4).

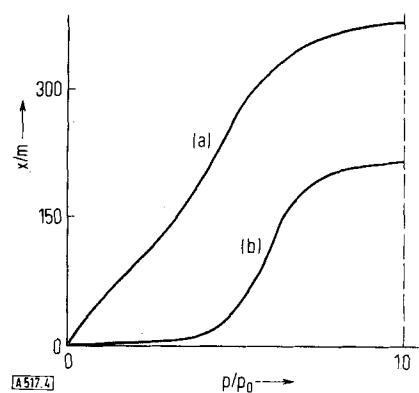


Abb. 4. Adsorptionsisothermen von Wasserdampf an Silicagel bei 18 °C. (a) bei 100 °C, (b) bei 1000 °C ent gast. Die Desorptionszweige sind nicht dargestellt (nach [97]).

$p/p_0$  = Gleichgewichtsdruck/Sättigungsdruck bei 18 °C;  $x/m$  = adsorbierte Menge Wasser in  $\text{mm}^3/\text{Gramm Silicagel}$ .

Siloxanbindungen werden durch nucleophilen Angriff am Silicium geöffnet. Das bekannteste Beispiel ist die Auflösung von  $\text{SiO}_2$  mit Alkalihydroxid. Ganz ähnlich wird Aerosol von lithiumorganischen Verbindungen angegriffen<sup>[98]</sup>. Mit Phenyllithium entstehen dabei Tetraphenylsilan, Triphenylsilanol, Diphenylsilanol und polymere Siloxane. Die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche enthält an Si gebundene Phenylgruppen.

An der Oberfläche des kristallinen Quarzes wurden ebenfalls Silanolgruppen nachgewiesen<sup>[55]</sup>. Die geringe spezifische Oberfläche erschwert den chemischen Nachweis. Die  $\text{Na}^+$ -Aufnahme aus mit  $^{22}\text{Na}$  markierter Natronlauge ergab eine Packungsdichte der Silanolgruppen von 4,25 OH/100  $\text{\AA}^2$ <sup>[99]</sup>. Auch an den Hochdruckmodifikationen, Coesit und Stischowit, wurden

[95] C. M. Huggins, J. physic. Chem. 65, 1881 (1961).

[96] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 62, 1723 (1940).

[97] H. W. Kohlschütter u. G. Kämpf, Z. anorg. allg. Chem. 292, 298 (1957).

[98] H.-P. Boehm, M. Schneider u. H. Wistuba, Angew. Chem. 77, 622 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 600 (1965).

[99] A. M. Gaudin, H. R. Spedden u. P. A. Laxen, Trans. Instn. Mining Engr. 4, 693 (1952); Chem. Abstr. 46, 7485 (1952).

OH-Gruppen nachgewiesen<sup>[100]</sup>. Stischowit, in dem die Siliciumatome die Koordinationszahl 6 besitzen, löst sich in Wasser schneller als die übrigen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen, in Flußsäure hingegen überhaupt nicht<sup>[100]</sup>. Die Chemie seiner Oberfläche sollte der Chemie seines Strukturanalogen, Rutil, ähnlich sein, d.h. auf eine stärkere Polarität der Si-O-Bindung hinweisen.

## 5. Oberflächenverbindungen am Titandioxid

In der Natur kommen drei Modifikationen des Titandioxids vor, Rutil, Anatas und Brookit, von denen die ersten beiden auch technisch als wichtige Weißpigmente hergestellt werden. In allen drei Kristallgittern sind die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen in leicht verzerrten Oktaedern von sechs  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben; der Sauerstoff hat gegenüber Titan die Koordinationszahl 3. Die Bindung ist im wesentlichen als Ionenbindung anzusprechen. Das führt zu Unterschieden im Verhalten der Oberflächen von Titan- und Siliciumdioxid.

Auch an der Oberfläche des Titandioxids wurden Hydroxygruppen durch ihre Infrarot-Absorption nachgewiesen<sup>[101, 102]</sup>. Während nach dem Entgasen von Anatas bei 150 °C noch Wassermoleküle vorhanden waren (Knickschwingung bei 1605  $\text{cm}^{-1}$ ), blieben bei 350 °C zwei Arten von Hydroxygruppen zurück, die bei 3715 und die bei 3675  $\text{cm}^{-1}$  absorbierenden. Bei Rutil trat unter gleichen Bedingungen nur eine Bande bei 3680  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Messungen der Wasserdampfadsorption und der Adsorptionswärmen<sup>[103, 104]</sup> sowie der Benetzungswärme in Wasser<sup>[105]</sup> deuteten ebenfalls darauf, daß auch nach dem Entgasen bei hohen Temperaturen noch OH-Gruppen auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche vorhanden sind. Durch Kernresonanzmessungen wurde in Rutil nach Entgasen bei 350 °C sehr fest adsorbiertes Wasser nachgewiesen<sup>[106]</sup>.

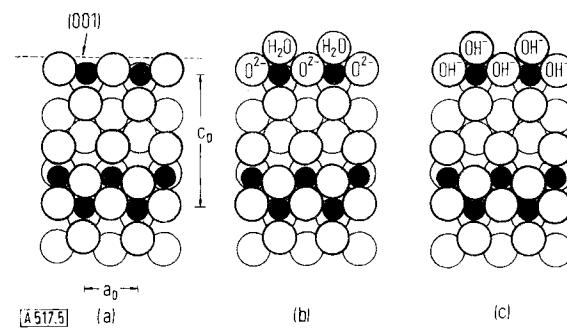


Abb. 5. Wasseranlagerung und Bildung von Hydroxid-Ionen an einer frischen Spaltfläche des Anatas. (●: Ti; ○: O).

(a) frische Spaltfläche entlang (001), (b) Ergänzung der Koordination der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen durch Wasseranlagerung, (c) Bildung von Hydroxid-Ionen durch Protonenübergang zu den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen der Oberfläche.

[100] W. Stöber, Beitr. Silikose-Forsch. Sonderband 6, 35 (1964).

[101] D. J. C. Yates, J. physic. Chem. 65, 746 (1961).

[102] I. T. Smith, Nature (London) 201, 67 (1964).

[103] L. G. Ganitschenko u. W. F. Kissel, Doklady Akad. Nauk SSSR 138, 608 (1961); L. G. Ganitschenko, W. F. Kissel, u. W. W. Murina, Kinetika i. Kataliz 2, 877 (1961).

[104] C. M. Hollabaugh u. J. J. Chessick, J. physic. Chem. 65, 109 (1961).

[105] W. H. Wade u. N. Hackerman, J. physic. Chem. 65, 1681 (1961).

[106] J. M. Mays u. G. W. Brady, J. chem. Physics 25, 583 (1956).

Wie ist das Auftreten von Hydroxygruppen zu erklären? Abbildung 5 zeigt einen Schnitt durch einen Anatas-Kristall in der (100)-Ebene. Denkt man sich den Kristall entlang (001) gespalten (gestrichelte Linie), so hätte er die in Abbildung 5a gezeigte Oberflächenstruktur: jedem  $Ti^{4+}$ -Ion fehlt ein  $O^{2-}$ -Ion in der Koordinationsphäre, und jedes  $O^{2-}$ -Ion hätte nur noch zwei  $Ti^{4+}$ -Nachbarn. Es ist anzunehmen, daß in Gegenwart von Wasserdampf sofort  $H_2O$ -Moleküle die Koordinationslücken am  $Ti^{4+}$  ausfüllen (Abb. 5b). Man kann erwarten, daß der Gleichgewichtsdampfdruck des so adsorbierten Wassers bei normaler Temperatur sehr klein ist. Aber auch dieser Zustand ist noch nicht stabil. Durch Protonenübergang von  $H_2O$  zu  $O^{2-}$  (Abb. 5c) entsteht eine mit Hydroxid-Ionen bedeckte Oberfläche, in der die Ladungen wesentlich besser ausgeglichen sind.

Nach der elektrostatischen Valenzregel von *Pauling*<sup>[107]</sup> ist in einem stabilen Ionengitter die negative Ladung eines jeden Anions gleich oder nahezu gleich der Summe der „Stärken“ der elektrostatischen Bindungen, die das Anion und die umgebenden Kationen verbinden. Als Stärke einer Bindung ist der Quotient aus Ladung  $z$  und Koordinationszahl  $v$  des Kations definiert. Für die Ladung  $\zeta$  des Anions gilt also

$$\zeta = \sum_i z_i/v_i.$$

Bei Anatas sollte demnach das über dem  $Ti^{4+}$ -Ion stehende Anion die Ladung  $-2/3$ , das an zwei Kationen gebundene Sauerstoff-Ion die Ladung  $-4/3$  besitzen. Die Ladung  $-1$  der Hydroxid-Ionen erfüllt diese Forderung besser als die Anordnung der Abb. 5b mit den Ladungen  $0$  am Wasser und  $-2$  am Sauerstoff. Anders ausgedrückt: es stellt sich der Zustand des geringsten Potentials, d. h. der geringsten freien Energie ein, mit den kleinstmöglichen Ladungen bei kleinstmöglichen Abstand entgegengesetzter Ladungen. An der Oberfläche wirken auf die  $OH^-$ -Ionen nur in einer Richtung Bindungskräfte, der Abstand zum  $Ti^{4+}$ -Ion sollte ein wenig kürzer werden. An den anderen Spaltflächen des Anatas (am häufigsten kommt (111) vor) oder denen des Rutils sind die Verhältnisse sehr ähnlich. Diese Überlegung gilt auch für viele andere Metalloxide.

Beim Experimentieren mit Titandioxid ist seine Reduktionsempfindlichkeit zu beachten. Erhitzt man feinteiliges Titandioxid im Vakuum, so färbt es sich grau bis blaugrau, während es an der Luft weiß bleibt. Das läßt sich auf adsorbierte organische Verunreinigungen zurückführen, die fast immer vorhanden sind<sup>[104, 108]</sup>. Bei der Zersetzung bilden sie Kohlenstoff, der  $Ti^{4+}$  zu  $Ti^{3+}$  reduziert.

Die organische Kontaminierung der Oberfläche ist eine weit verbreitete Erscheinung. Bei Substanzen mit hinreichend großer spezifischer Oberfläche kann sie analytisch erfaßt werden. Feinteiliger Anatas ( $TiO_2$  P 25<sup>[\*]</sup>), spezifische Oberfläche  $56 \text{ m}^2/\text{g}$ ) hatte einen Kohlenstoffgehalt von  $0,11\%$ , Aerosil ( $SiO_2$  mit  $145 \text{ m}^2/\text{g}$ ) enthielt ebenfalls  $0,11\%$  C<sup>[109]</sup>. Die organischen Verunreinigungen stammen vermutlich aus flüchtigen Bestandteilen (z. B. Oxidationsinhibitoren) der Kunststoff-Behältnisse, aus Lösungsmitteln in der Laboratoriumsluft, Vakuumfetten und aus pflanzlichen Exhalationen in der Atmosphäre<sup>[110]</sup>. Durch Extraktion mit Petroläther und anschließendes Entgasen im Vakuum oder durch Behandlung mit Ozon bei  $100^\circ\text{C}$  ließ sich der Kohlenstoff-

[107] *L. Pauling*: The Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1960, S. 548.

[108] *J. Gebhardt u. K. Herrington*, J. physic. Chem. 62, 120 (1958).

[\*]  $TiO_2$  P 25 ist sehr reiner, feinteiliger Anatas, den die Degussa (Hanau) durch Flammenhydrolyse von  $TiCl_4$  gewinnt.

[109] *M. Herrmann*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1965.

[110] *I. J. Bear u. R. G. Thomas*, Nature (London) 201, 993 (1964).

gehalt des Titandioxids auf  $0,06\%$  C senken<sup>[109]</sup>. Dieser restliche Kohlenstoffgehalt konnte auf adsorbiertes  $CO_2$  zurückgeführt werden.  $CO_2$  wird an Anatas auch bei kleinen Partialdrucken adsorbiert. Bei  $25^\circ\text{C}$  und einem  $CO_2$ -Druck von  $7 \text{ Torr}$  (entsprechend einem relativen Druck  $p/p_0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ) adsorbiert das Präparat  $TiO_2$  P 25  $2 \text{ mg CO}_2/\text{g TiO}_2$ . Das adsorbierte  $CO_2$  läßt sich im Infrarot-Spektrum erkennen<sup>[101]</sup>.

Durch ultraviolettes Licht wird die Oxidationsfähigkeit des Titandioxids stark gefördert<sup>[111]</sup>. Es kann unter diesen Bedingungen Triphenylmethanderivate zu den Leukobasen der entsprechenden Farbstoffe oxidieren<sup>[112]</sup>. Dieses Oxidationsvermögen bei Bestrahlung führt dazu, daß Anstrichstoffe, die nicht mit nachbehandeltem  $TiO_2$  hergestellt wurden, im Licht rasch zerstört werden („Kreiden“). In der Technik vermeidet man diese Wirkung durch Umhüllung der Pigmentkörnchen mit dünnen Schichten anderer Oxide, z. B. Aluminium- oder Siliciumoxid.

Hydroxid-Ionen an der  $TiO_2$ -Oberfläche lassen sich durch chemische Umsetzungen nachweisen, z. B. durch Veresterung mit Alkoholen<sup>[77, 113, 114]</sup>. Auch die Reaktion mit Trimethylsilylchlorid oder mit Triisopropylaluminium wurde beschrieben<sup>[77, 114]</sup> (siehe auch Tabelle 3).

Die hydroxylierten Oberflächen des Anatas und des Rutils sind amphoter<sup>[109, 115]</sup>. In Abbildung 6 ist für  $TiO_2$  P 25 die Abhängigkeit ihres elektrokinetischen Potentials

Tabelle 3. Reaktionen der Hydroxid-Ionen an der Oberfläche von Anatas ( $TiO_2$  P 25), spezifische Oberfläche  $56,1 \text{ m}^2/\text{g}$  [109].

Reaktion	Umsatz [mMol/100 g $TiO_2$ ]
Deuteriumaustausch mit $D_2O$ nach Entgasen b. $100^\circ\text{C}$	38
$F^-$ -Sorption aus ungepuffertem $NaF$ -Lösung	22
$F^-$ -Sorption aus $NaF$ -Lösung bei $pH = 4,65$	44
$F^-$ -Gehalt nach Auswaschen m. $H_2O$	16
$Na^+$ -Sorption aus $NaOH$	36
$Ba^{2+}$ -Sorption aus $Ba(OH)_2$	42
$Al^{3+}$ -Sorption aus basischen $AlCl_3$ -Lösungen	43
$H_2PO_4^-$ -Sorption aus $Na_2HPO_4$ -Lösung	40
Chlorierung m. $SOCl_2$ -Dampf, b. $250^\circ\text{C}$ ent gast	43
$NH_3$ -Sorption b. $20^\circ\text{C}$ , $NH_3$ nach Entgasen b. $20^\circ\text{C}$ bestimmt	23
$NO_2$ -Sorption b. $20^\circ\text{C}$ , $N$ nach Entgasen b. $20^\circ\text{C}$ bestimmt	21
$SO_3$ -Sorption aus Lösung in $C_2H_2Cl_2$ , $SO_3$ nach Entgasen b. $200^\circ\text{C}$ bestimmt	40
Methylierung mit Diazomethan, $OCH_3$ bestimmt	18
Benzylierung mit Phenyl diazomethan, C bestimmt	17
Reaktion mit $(CH_3)_2C^-CN$ -Radikal, N bestimmt	43
desgl., N bestimmt nach Extraktion mit Äthanol	20
Reaktion mit $(C_6H_5)_2N$ -Radikal, N bestimmt	18
Reaktion mit 2,4-Dichlorphenyl-Radikal, Cl bestimmt	23

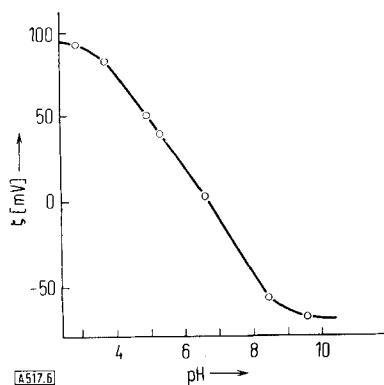
[111] *C. Renz*, Helv. chim. Acta 4, 961 (1921); *A. E. Jacobson*, Ind. Engng. Chem. 41, 523 (1949); *J. Petit u. R. Poisson*, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 240, 312 (1955).

[112] *W. A. Weyl u. T. Förland*, Ind. Engng. Chem. 42, 257 (1950).

[113] *A. A. Issirikjan, A. W. Kisselew u. E. W. Uschakowa*, Kolloidnnyi Ž. 25, 125 (1963).

[114] *W. Stöber, M. Liefländer u. E. Bohn*, Beitr. Silikose-Forsch., Sonderbd. 4, S. 111 (1960).

[115] *P. G. Johansen u. A. S. Buchanan*, Austral. J. Chem. 10, 392 (1957).



von der Wasserstoffionen-Aktivität dargestellt. Der isoelektrische Punkt liegt bei  $\text{pH} = 6,6$ . Als Folge vermag  $\text{TiO}_2$  im alkalischen Bereich Wasserstoffionen gegen Kationen auszutauschen, und die OH-Gruppen reagieren als Säuren und lassen sich mit Alkalihydroxid neutralisieren<sup>[109]</sup>. In saurem Milieu werden Anionen gebunden, besonders fest Fluorid-, Sulfat- und Phosphat-Ionen. Technisch hergestelltes  $\text{TiO}_2$  enthält fast immer Phosphat, das sich mit  $\text{NaOH}$  zum großen Teil abwaschen lässt, also an der Oberfläche gebunden ist. — Mit Fluorid wird der Endwert des Eintausches schon bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen erreicht (vgl. Abb. 7). Ungepufferte Lösungen werden schwach alkalisch.

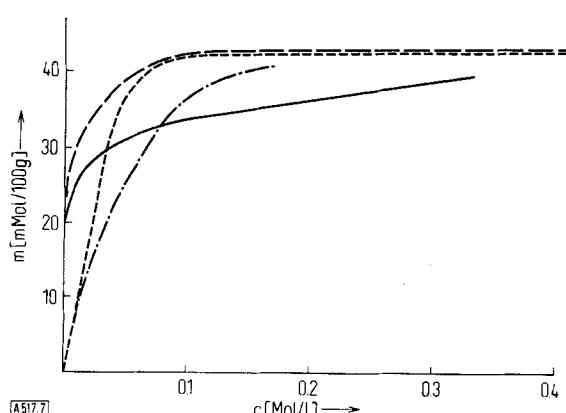


Abb. 7. Sorptionsisothermen an Anatas ( $\text{TiO}_2$  P 25) bei  $23^\circ\text{C}$ .  
 —  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  aus  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .  
 - - -  $\text{F}^-$  aus  $\text{NaF}$  bei  $\text{pH} = 4,65$ .  
 - - - -  $\text{PO}_4^{3-}$  aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .  
 - - - - -  $\text{Al}^{3+}$  aus  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ .  
 Ordinate:  $m = \text{mMol gebundenes Ion}/100 \text{ g Anatas}$ .  
 Abszisse:  $c = \text{Gleichgewichtskonzentration} [\text{Mol/l}]$ .

Eine interessante Beobachtung wurde bei dem Eintausch von  $\text{F}^-$ -Ionen aus  $\text{NaF}$ -Lösungen gemacht<sup>[109]</sup>: während das feinteilige  $\text{TiO}_2$  (Anatas) in wäßrigem Milieu sehr stabile Suspensionen bildete, die auch in einer schnell laufenden Zentrifuge nur langsam sedimentierten, flockte es nach Fluorid-Zusatz rasch aus. Das lässt sich damit erklären, daß an der Oberfläche  $\text{OH}^-$ -Ionen gegen  $\text{F}^-$ -Ionen ausgetauscht werden, so daß keine  $\text{H}^+$ -Ionen mehr abdissoziieren können. Die Oberflächenladung der  $\text{TiO}_2$ -Teilchen ist dann im neutralen oder schwach alkalischen Milieu für eine Peptisation nicht mehr ausreichend groß.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse verschiedener Umsetzungen an einem Anatas-Präparat zusammengefaßt. Es reagieren entweder 16–20 oder ca. 40 mval OH-Gruppen pro 100 g  $\text{TiO}_2$ . Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Auftreten von zwei Frequenzen im Infrarot-Spektrum (3715 und  $3675 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[101]</sup>. 40 mval/100 g entsprechen einer Packungsdichte von 4,3 OH/100 Å<sup>2</sup>. Aus der Struktur der einzelnen Kristallflächen läßt sich eine mittlere Packungsdichte von 14 OH/100 Å<sup>2</sup> insgesamt und 7 OH/100 Å<sup>2</sup> in der obersten Schicht abschätzen. Auch hier wurde, ähnlich wie beim  $\text{SiO}_2$ , nicht die erwartete Menge OH-Gruppen gefunden. Aus der Wasserabgabe beim Glühen von Anatas erhielten russische Autoren<sup>[103]</sup> einen Gehalt von  $12 \mu\text{Mol H}_2\text{O}/\text{m}^2$  Oberfläche, entsprechend 14,4 OH/100 Å<sup>2</sup>. Wurde das Präparat auf höhere Temperaturen erhitzt und rehydroxyliert, so sank der Gehalt an chemisorbiertem Wasser auf  $4,1 \mu\text{Mol}/\text{m}^2$ , entsprechend 4,9 OH/100 Å<sup>2</sup>.

Abbildung 7 zeigt den Verlauf verschiedener Sorptionsisothermen am gleichen Präparat. Mit den Alkalien wird schon bei sehr kleiner Gleichgewichtskonzentration (0,002 Mol/l) die Hälfte der Hydroxygruppen neutralisiert. Die weitere Sorption erfolgt mit geringerer Energie, die Isotherme zeigt einen flachen Anstieg. Diese Beobachtung kann mit einer sehr viel geringeren Acidität der Hälfte der OH-Gruppen erklärt werden, oder durch Adsorption von weiteren OH<sup>-</sup>-Ionen an der Oberfläche. Auch beim Eintausch von  $\text{F}^-$ -Ionen scheinen 20 mMol/100 g OH<sup>-</sup>-Ionen der Oberfläche bei sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen zu reagieren. Bei der Sorption von Phosphat-Ionen ( $\text{Na}^+$ -Ionen werden gleichzeitig adsorbiert) und bei der hydrolytischen Adsorption von  $\text{Al}^{3+}$  steigen die Isothermen sehr viel flacher an.

Aus benzolischer Lösung wird der Farbstoff Dimethylaminoazobenzol (Buttergelb) an Anatas nicht adsorbiert, während Methylrot als rotes Farbstoff-Kation adsorbiert wird. Buttergelb schlägt bei kleinerem pH um als Methylrot (Buttergelb:  $\text{pK}_s = 3,3$ , Methylrot:  $\text{pK}_s = 4,9$ ). Nach Bestrahlung des Anatas mit Sonnen- oder UV-Licht wird aber auch Buttergelb mit roter Farbe adsorbiert (18 mMol Buttergelb/100 g Anatas P 25)<sup>[109]</sup>. Offensichtlich nimmt die Oberfläche bei der Reduktion einen stärker sauren Charakter an. Das lässt sich auch durch die Zunahme der katalytischen Leistung bei der Wasserabspaltung aus tert. Butanol nachweisen<sup>[109]</sup>. Partiell reduziertes  $\text{TiO}_2$  katalysiert auch die Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[116]</sup>. Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit<sup>[116]</sup> geht hervor, daß die bei der Reduktion entstehenden  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen in der Oberfläche liegen. Man kann daher annehmen, daß zum Ladungsausgleich Protonen angelagert werden, die die stärker saure Reaktion bewirken. Wahrscheinlich trägt die Acidität der reduzierten Oberfläche ebenfalls zur Zerstörung der Bindemittel im Lack bei, vor allem wenn es sich, wie in den Alkylharzen, um Ester handelt.

[116] Y. L. Sandler, J. physic. Chem. 58, 54 (1954); T. J. Gray, C. C. McCain u. N. G. Masse, J. physic. Chem. 63, 472 (1959).

## 6. Oberflächenverbindungen am Aluminiumoxid und an $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden

Für die Oberfläche des Aluminiumoxids gelten im Prinzip die gleichen Überlegungen wie für die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche. Die Zahl der kristallinen Modifikationen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist groß. Neben  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) existieren mindestens acht Oxide, die meistens unter dem Begriff  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zusammengefaßt werden<sup>[117]</sup>. Einige dieser Formen dürften nicht-stöchiometrische Oxid-Hydroxide sein. Hydroxygruppen sind auch in hocherhitzten Proben vorhanden. Sie lassen sich durch IR-Spektroskopie<sup>[118, 119]</sup> und durch Protonenresonanzmessungen<sup>[120]</sup> nachweisen. Die Existenz oberflächenständiger Hydroxygruppen wurde durch Deuteriumaustausch<sup>[121]</sup> oder durch Veresterung mit Alkoholen<sup>[114, 122]</sup> bewiesen. Die Oberflächenester sind sehr hydrolyseempfindlich.

Das Interesse an der Oberflächenchemie des Aluminiumoxids und der amorphen Mischoxide aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konzentrierte sich hauptsächlich auf Untersuchungen der stark sauren Gruppen, die sich beim Erhitzen auf 500–600 °C bilden. Wegen dieser Säureeigenschaften werden die Oxide in großem Maßstab als Katalysatoren in der Petrochemie eingesetzt. Insbesondere gibt die Frage, ob die Acidität auf leicht dissoziierende Protonen (Brønsted-Säuren) oder auf Elektronenpaar-Acceptoren in der Oberfläche (Lewis-Säuren) beruht, zu lebhaften Diskussionen Anlaß.

Es würde an dieser Stelle zu weit führen, die zahlreichen experimentellen Argumente für und wider die beiden Anschauungen zu schildern. Ein Katalysator aus entwässertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird durch Wasser leicht vergiftet, während die katalytische Leistung bei  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden zwar beeinträchtigt, aber nicht völlig zerstört wird. Das IR-Spektrum von adsorbiertem Pyridin spricht im Falle des bei 450 °C entwässerten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dafür, daß ausschließlich Lewis-Säuren vorliegen<sup>[123]</sup>. Bei  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden wurden hingegen sowohl Lewis- als auch Brønsted-Säuren nachgewiesen<sup>[123, 124]</sup>. Genaue Messungen der Wellenlänge der Röntgenfluoreszenz-Strahlung des Aluminiums ergaben, daß die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen bis zu relativ hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten ausschließlich tetraedrische Koordination besitzen, also vermutlich an Stelle von  $\text{Si}^{4+}$  im  $\text{SiO}_2$ -Raumnetz eingebaut sind<sup>[125]</sup>. Wahrscheinlich wird der

[117] Vgl. z. B. S. H. Ginsberg, W. Hüttig u. G. Strunk-Lichtenberg, Z. anorg. allg. Chem. 293, 33, 204 (1957).

[118] O. Glemser u. G. Rieck, Angew. Chem. 68, 182 (1956); Z. anorg. allg. Chem. 297, 175 (1958).

[119] J. B. Peri u. R. B. Hannan, J. physic. Chem. 64, 1526 (1960).

[120] O. Glemser, Angew. Chem. 73, 785 (1961).

[121] J. K. Lee u. S. W. Weller, Analytic. Chem. 30, 1057 (1958); W. K. Hall u. F. E. Lutinski, J. Catalysis 2, 518 (1963).

[122] M. M. Jegorow, L. A. Ignatjewa, W. F. Kisselew, K. G. Krasilnikow u. K. V. Topchiewa, Z. fiz. Chim. 36, 1882 (1962).

Ladungsausgleich durch in das Netzwerk eingelagerte Protonen bewirkt. Durch chemische Reaktionen konnten bislang nur Silanol-, aber keine Al-OH-Gruppen nachgewiesen werden<sup>[87]</sup>.

Eigenartigerweise werden aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Perylen, bei der Adsorption an der Oberfläche von Katalysatoren zu positiven Radikalionen oxidiert, wie durch Adsorptionsspektren und Elektronenspinresonanzmessungen nachgewiesen wurde<sup>[126–129]</sup>. Die Oxidation findet auch in Abwesenheit von Sauerstoff statt<sup>[127]</sup>. Triphenylamin<sup>[130]</sup> und Jodidionen<sup>[131]</sup> werden ebenfalls oxidiert. Die Zahl der Oxidationsäquivalente eines solchen Mischoxid-Katalysators liegt weit unter der der Lewis- oder Brønsted-Säureäquivalente. Vermutungen, daß diese sauren Zentren etwas mit der Oxidationsfähigkeit zu tun hätten<sup>[128–129]</sup>, erscheinen daher wenig wahrscheinlich. Vielleicht sind Fehler in der Struktur, d.h. in der Koordination der Metallionen der Oxide, dafür und für die katalytische Aktivität verantwortlich<sup>[132]</sup>. Offenbar werden verschiedene Reaktionstypen von verschiedenen aktiven Stellen katalysiert; ein Zusatz von Alkali, der die Katalyse einer Reaktion unterbindet, hat oft auf eine andere Reaktion einen relativ geringen Einfluß<sup>[87, 133]</sup>. Crack-Prozesse können sowohl über an sauren Zentren gebildete Carbonium-Ionen laufen, als auch über freie Radikale, die an oxidierenden Zentren entstehen<sup>[134]</sup>. Die Art der Reaktionsprodukte wird dadurch beeinflußt.

*Die hier beschriebenen eigenen Versuche wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig unterstützt.*

Eingegangen am 25. Mai 1965 [A 517]

[123] E. P. Parry, J. Catalysis 2, 371 (1963).

[124] M. R. Basila, T. R. Kantner u. K. H. Rhee, J. physic. Chem. 68, 3197 (1964).

[125] A. Léonard, S. Suzuki, J. J. Fripiat u. C. de Kimpe, J. physic. Chem. 68, 2608 (1964).

[126] J. J. Rooney u. R. C. Pink, Trans. Faraday Soc. 58, 1632 (1962).

[127] D. M. Brouwer, J. Catalysis 1, 372 (1962).

[128] A. E. Hirschler u. J. O. Hudson, J. Catalysis 3, 239 (1964).

[129] R. L. Hodgson u. J. H. Raley, J. Catalysis 4, 6 (1965).

[130] F. R. Dollish u. W. K. Hall, J. physic. Chem. 69, 2127 (1965).

[131] S. D. Mellor, J. J. Rooney u. P. B. Wells, J. Catalysis 4, 632 (1965).

[132] J. B. Peri, J. physic. Chem. 69, 220 (1965).

[133] P. Stright u. J. D. Danforth, J. physic. Chem. 57, 448 (1953); W. K. Hall, F. E. Lutinski u. H. R. Gerberich, J. Catalysis 3, 512 (1964).

[134] S. E. Tung u. E. McIninch, J. Catalysis 4, 586 (1965).