

Oberflächenchemie aus der Sicht eines Komplexchemikers

Von E. L. Muetterties^[*]

Die Struktur von Oberflächenverbindungen, die sich an der Grenzfläche fest-gasförmig bilden, wurde noch nicht exakt im molekularen Detail definiert. Dank der großen Fortschritte der Theorie, der Instrumentierung und der experimentellen Technik ist der Oberflächenchemiker inzwischen mit einem beeindruckenden Arsenal struktureller und elektronischer Untersuchungsmethoden ausgerüstet. Die Chemie in Gestalt der klassischen Verdrängungsreaktion kann ebenfalls Einsichten in die Struktur von Oberflächenverbindungen vermitteln. Tatsächlich läßt sich viel von den experimentellen Verfahren und Systematisierungen aus der Koordinations- und Organometallchemie nutzbringend verwenden – als Ergänzung zu Techniken der Oberflächenphysik –, um ein klareres Bild der chemisorbierten Zustände und/oder der Reaktionen an Oberflächen zu gewinnen.

1. Einleitung

Das Verständnis chemischer Prozesse, die an Oberflächen ablaufen, ist für den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt auf vielen Gebieten erforderlich, z. B. der Adhäsion, der Korrosion, der Elektrochemie, der Katalyse und der Chemie des Erdbodens^[1a]. Der Chemisorptionsprozeß an der Grenzfläche zwischen einem Gas und einem Festkörper ist jedoch in struktureller Hinsicht trotz wesentlicher Fortschritte, besonders in den letzten fünfzehn Jahren^[1b], ein etwas unscharf definiertes Phänomen geblieben. Der Hauptgrund, warum sich die Chemisorption auf molekularer Ebene noch nicht detaillierter beschreiben läßt, war und ist das Fehlen einer allgemein anwendbaren Methode, die für sich allein entscheidende Aussagen über die Struktur von chemisorbierten Zuständen liefert. Es gibt im Repertoire des Oberflächenchemikers keine physikalischen Methoden, die etwa mit der dreidimensionalen Röntgen-Strukturanalyse oder der magnetischen Kernresonanz vergleichbar wären, welche dem Molekülchemiker so schnell und so genau die wesentlichen strukturellen und stereochemischen Details eines Moleküls enthüllen. Die methodischen Fortschritte der Oberflächenphysik in den letzten zehn Jahren waren zwar beeindruckend, besonders bei der Beugung niederenergetischer Elektronen^[2] („Low energy electron diffrac-

tion“, LEED) und bei der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie^[3], doch genügt keine dieser Methoden allein zur vollständigen Strukturbestimmung. Aus diesem Grunde muß sich der Oberflächenchemiker auf die Daten von vielen einander ergänzenden physikalisch-chemischen Messungen verlassen. Die Anwendung einiger dieser Techniken kann *relativ* einfach sein, andere hingegen erfordern zur Zeit noch spezielle experimentelle Bemühungen. Zu ersteren ist die Auger-Spektroskopie^[4] zu zählen, mit der sich die chemischen Elemente an der Oberfläche bestimmen lassen, die LEED-Methode^[2], mit der die Anordnung von Metallatomen und chemisorbierten Spezies an der Oberfläche erschlossen werden kann, und außerdem die Massenspektroskopie, durch welche die Gasphase über der Oberfläche zu untersuchen ist. Eine bedeutende neue Technik unter den „aufwendigen“ Methoden ist die hochaufgelöste Energieverlust-Spektroskopie^[5] (HRELS), die von einer Oberfläche unelastisch gestreute Elektronen analysiert und Informationen über Schwingungen chemisorbierter Spezies liefert. Eine Zusammenstellung der gebräuchlichen physikalischen Methoden zur Untersuchung von Oberflächen gibt Tabelle 1.

Gegenwärtig ist eine strukturelle Interpretation der durch oberflächenphysikalische Methoden gewonnenen Meßdaten auf molekularer Ebene eine keineswegs triviale experimentelle und theoretische Aufgabe. So sind z. B. aus den Meßdaten der LEED-Methode nur schwierig die genauen und vollständigen Strukturdetails abzuleiten. Bei der theoretischen Analyse

[*] Prof. Dr. E. L. Muetterties
Department of Chemistry, Cornell University
Ithaca, New York 14853 (USA)

Tabelle 1. Zusammenstellung der gebräuchlichen physikalischen Methoden zur Untersuchung von Oberflächen.

Methode	Prinzip	Anwendung	Empfindlichkeit (Monoschicht)	Eindringtiefe
Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	Anregung innerer Elektronen (vorzugsweise durch Elektronen). Die bei der Rekombination freiwerdende Energie wird schwächer gebundenen, äußeren Elektronen übertragen, was zu deren Emission führt („Auger-Elektronen“)	Analyse der Oberflächenzusammensetzung und elektronischer Eigenschaften	10^{-2} – 10^{-3}	1–7 Schichten
Ionenrückstreuungsspektroskopie („ion scattering spectroscopy“, ISS)	Ableitung der Masse eines Oberflächenatoms aus dem Energieverlust eines von der Oberfläche rückgestreuten Edelgasions	Analyse der Oberflächenzusammensetzung	$\approx 10^{-3}$ – 10^{-4}	1 Schicht
Sekundärionen-Massenspektroskopie (secondary ion-mass spectroscopy“, SIMS)	Durch Ionen (meistens Edelgasionen) angeregte Emission von Sekundärionen	Analyse der Oberflächenzusammensetzung	$\approx 10^{-6}$	1 Schicht
Ionenneutralisationspektroskopie (INS)	Neutralisation einfallender Ionen durch Elektronenübertragung von Oberflächenatomen und dadurch verursachte Emission von Auger-Elektronen	Analyse der Oberflächenzusammensetzung und der Struktur des Valenzbandes	10^{-2}	1 oder > 1 Schicht
Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)	Durch Röntgen-Strahlen angeregte Elektronenemission aus den inneren Schalen und der Valenzschale der Oberflächenatome	Analyse der Oberflächenzusammensetzung sowie der Oxidationsstufe der Oberflächenatome	$\approx 10^{-1}$ – 10^{-2}	1–7 Schichten
UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	Durch UV-Strahlung angeregte Elektronenemission aus der Valenzschale der Oberflächenatome	Elektronische Struktur und Orientierung chemisorbierter Moleküle	10^{-1} – 10^{-2}	1–3 Schichten ≈ 1 Schicht bei Synchrotron-Bestrahlung
Beugung niederenergetischer Elektronen („low energy electron diffraction“, LEED)	Elastische Streuung niederenergetischer Elektronen an Oberflächenatomen und Atomen nahe der Oberfläche	Symmetrieeigenschaften der Umgebung von Oberflächenatomen, Abmessungen der Elementarzelle und Struktureigenschaften der Oberfläche	$\approx 10^{-1}$ – 10^{-2}	1–7 Schichten
hochaufgelöste Energieverlust-Elektronenspektroskopie („high resolution energy loss spectroscopy“, HRELS)	Hochaufgelöste Analyse des Energieverlustes von Elektronen bei der unelastischen Streuung an Oberflächen	Analyse von Schwingungszuständen	10^{-2}	1–7 Schichten
Röntgen-Auftrittspotentialspektroskopie („appearance potential spectroscopy“, APS)	Röntgen-Emission von der Oberfläche als Funktion der Energie eingestrahelter Elektronen	Analyse der Oberflächenzusammensetzung und elektronischer Eigenschaften	10^{-2} – 10^{-3}	1–7 Schichten

müssen fünf Prozesse in Betracht gezogen werden^[6]; sehr wichtig ist die Berücksichtigung der inneren Potentialverhältnisse. Relativ zuverlässige^[7] strukturelle Interpretationen solcher Beugungsdaten sind nur für chemisorbierte Atome auf einer Metalloberfläche erhalten worden^[8]; die einzigen detaillierten Analysen einer „molekularen“ Chemisorption wurden an Acetylen auf der (111)-Fläche von Platin^[9] und an Kohlenmonoxid auf der (100)-Fläche von Nickel durchgeführt^[10]. Dank experimenteller und theoretischer Weiterentwicklungen^[3] kann die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie angewendet werden, um die Orientierung chemisorbierter Moleküle wie CO, NO und CN auf einem „flachen“ Metallkristall abzuschätzen. Die Ausweitung auf kompliziertere Moleküle ist möglich, aber schwierig. Die LEED-Methode und die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie ergänzen sich, wobei die LEED-Methode beim üblichen senkrechten Einfall^[11] besonders empfindlich gegenüber dem Abstand zwischen Metalloberfläche und Schwerpunkt des chemisorbierten Moleküls ist und die zweite Methode vor allem auf die Orientierung des chemisorbierten Moleküls bezüglich der Metalloberfläche anspricht. Beide Meßmethoden haben in folgenden Fällen gleiche Strukturen ergeben: für Schwefelatome auf

Ni(100) (das Schwefelatom befindet sich auf einer vierzähligen Lage, jeweils vier Nickelatome treten mit ihm in Bindungswechselwirkung^[12, 13]) und Kohlenmonoxid auf Ni(100) (die Kohlenstoffatome befinden sich direkt oberhalb von einzelnen Nickelatomen^[10, 14]). Andere Techniken, die zur Zeit überprüft und entwickelt werden, sollten das Arsenal von Methoden zur Untersuchung von Oberflächen stark vergrößern, z. B. die Ellipsometrie, die akustische Spektroskopie, die oberflächenempfindliche Röntgenabsorptions-Strukturanalyse, die elektronenangeregte Desorption, die Infrarot-Reflexionsspektroskopie und die Kleinwinkel-Neutronenbeugung.

Der Entwicklungsstand der Oberflächenchemie bezüglich der molekularen Struktur vor etwa zehn Jahren war dem der Koordinationschemie am Anfang dieses Jahrhunderts vergleichbar, als keine spektroskopischen Methoden oder Beugungsmethoden zur Verfügung standen. Damals begannen Werner in Deutschland^[15] und Chernyaev in Rußland^[16] stereochemische und strukturelle Gesetzmäßigkeiten an Koordinationsverbindungen dadurch korrekt abzuleiten, daß sie chemische Reaktionen, u. a. Verdrängungsreaktionen, anwendeten. Dieser Vergleich ist natürlich nicht gut oder zum mindesten nicht ganz fair, weil sich die Koordinationsverbindungen

isolieren ließen, weil Elementaranalysen durchgeführt werden konnten und weil die Trennung von Enantiomeren möglich war. In der Oberflächenchemie kann in ähnlicher Weise von Verdrängungsreaktionen^[17] Gebrauch gemacht werden, und die Chemie von individuellen Flächen an Metall-Einkristallen kann in den modernen Ultrahochvakuumkammern untersucht werden. Die Verdrängungsreaktion – in Analogie zum Vorgehen bei der etablierten Koordinationschemie und natürlich durch oberflächenphysikalische Daten ergänzt – könnte unsere Kenntnisse des Chemisorptionsprozesses auf molekularer Ebene vermehren. Die Möglichkeiten eines solchen kombinierten chemischen und physikalischen Vorgehens in der Oberflächenchemie werden in diesem Aufsatz beschrieben. Die Analogie zur Koordinationschemie wird herangezogen, um die Diskussion zu strukturieren und um kritische Regionen, in denen diese Analogie nicht mehr zutrifft, scharf zu definieren.

2. Terminologie und Grenzbedingungen

Die gesamte hier beschriebene Oberflächenchemie spielt sich in einer weitgehend idealisierten Welt ab – einer Welt, die weit von den physikalischen Bedingungen entrückt ist, die normalerweise an Oberflächen herrschen. Es ist die Welt des Ultrahochvakuums, $\approx 10^{-9}$ bis 10^{-10} Torr, der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem nahezu vollkommenen Vakuum. Experimente auf diesem Gebiet sind erst durch die großen Fortschritte der Vakuumtechnologie^[18] ermöglicht worden. Es gibt eine vernünftige wissenschaftliche Basis dafür, mit dieser idealisierten Welt zu beginnen. Eine ursprüngliche Metalloberfläche ist ein wohldefinierter Anfangszustand. Die Bedingungen für chemische Untersuchungen an einer sauberen Metalloberfläche können nur in einer modernen Ultrahochvakuumkammer realisiert werden; besonders die Methoden, die auf Elektronenbeugung sowie Elektronen- oder Photonen-spektroskopie basieren, lassen sich routinemäßig unter diesen Bedingungen auf den chemisorbierten Zustand anwenden. Obwohl die extreme Reaktivität einer Metalloberfläche ein sauberes Ultrahochvakuum erfordert, kann dennoch die Chemie dieser Oberfläche unter konventionelleren Bedingungen untersucht werden. Eine Vorrichtung („Isolierzelle“), die derart gehoben und gesenkt werden kann, daß sie den Metallkristall auf Wunsch von der Vakuumkammer isoliert^[19], ermöglicht die Durchführung chemischer Reaktionen, zum Beispiel katalytischer Reaktionen: An der gleichen Metalloberfläche kann bei Atmosphärendruck oder höheren Drücken und bei annähernd jeder Temperatur gearbeitet werden, ohne die Hauptvakuumkammer zu verunreinigen; nach „Wegschieben“ der Isolierzelle kann der Metallkristall erneut im Hochvakuum mit oberflächenphysikalischen Methoden untersucht werden (siehe Abb. 4)^[20]. Da moderne gaschromatographische und massenspektroskopische Methoden nur infinitesimal kleine Mengen Probenmaterial benötigen, stellt auch das kleine Areal einer Kristallfläche (etwa 0.5 cm^2) kein Problem für chemische Untersuchungen dar. Das Metall kann im Prinzip jede beliebige Form haben: ein Film, dispergierte Teilchen auf einem Träger oder ein Einkristall. Ein Einkristall bietet deutliche Vorteile. So kann man durch systematische Untersuchung der Oberflächenchemie von Flächen mit kleinen oder mit großen Millerschen Indices die Stellen geringer und großer Reaktivität auffinden (siehe Abb. 1). Als weiterer Test für die reaktiven Stellen können einige Stellen selektiv mit Fremd-

atomen belegt werden. Die Kluft zwischen der Oberflächenchemie im Ultrahochvakuum und in der „realen Welt“ der Oberflächenchemie kann überbrückt werden – und ist bereits überbrückt worden^[21].

Chemisorptionsvorgänge an einer Oberfläche werden üblicherweise in zwei Gruppen eingeteilt: 1. assoziative Prozesse, bei denen keine Fragmentierung des Moleküls eintritt und 2. dissoziative Prozesse, bei denen Bindungen des Moleküls bei der Chemisorption gebrochen und Molekülfragmente chemisorbiert werden. Das Musterbeispiel eines dissoziativen Prozesses ist die Chemisorption von Wasserstoff an Übergangsmetalloberflächen. Dabei entstehen Wasserstoffatome, die an Metallatome gebunden sind, d. h. es werden Metall-Wasserstoff-Bindungen gebildet. Die Einteilung der Chemisorptionsprozesse in assoziative und dissoziative Vorgänge folgt getreulich der Terminologie der physikalisch-chemisch orientierten Oberflächenchemie, doch könnten diese Begriffe dem Chemiker hier nicht zutreffende reaktionsmechanistische Informationen suggerieren. Leider gebraucht der Koordinationschemiker die Begriffe assoziativ und dissoziativ im reaktionsmechanistischen Kontext wieder anders^[22].

Ich werde als Einteilungsschema für die einzelnen Klassen der Chemisorption die in der Koordinations- und Organometallchemie üblichen Reaktionstypen gebrauchen und werde mich bei der Diskussion der Oberflächenchemie auf die Koordinationschemie von null- oder niedervalenten Übergangsmetallen beziehen.

3. Das Experiment an der Oberfläche

Da wir uns ausgiebig mit Verdrängungsreaktionen unter Verwendung von Metalleinkristallen in einer Ultrahochvakuumkammer befassen werden, soll eine kurze Beschreibung der Apparatur und der Verfahrensweise folgen.

Der Einkristall in der gewünschten Orientierung und Dimension, z. B. eine 1 mm dicke Scheibe mit 5 mm Durchmesser^[23], kann aus einem großen Einkristall hergestellt^[24] und durch eine Kombination mechanischer, elektrochemischer und chemischer Verfahren poliert werden. Die Orientierung wird durch Laue-Diagramme überprüft. Wenn z. B. die gewünschte Oberfläche eines hexagonal dichtgepackten Metalls eine (111)-Fläche ist, so wird die weit überwiegende Zahl der Metallatome

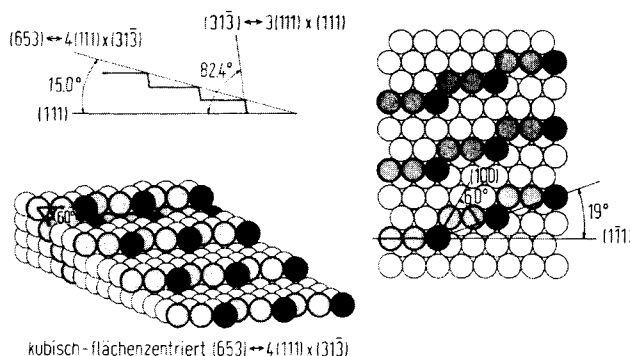


Abb. 1. Darstellung einer Fläche höherer Millerscher Indizierung für eine kubisch-flächenzentrierte Metallstruktur, in der diskrete Zonen gezeichnet sind: 1. „Terrassen“, d. h. (111)-Abschnitte, in denen die Oberflächenmetallatome (nicht schraffierte Kugeln) die Koordinationszahl neun haben (neun nächste Nachbarn); 2. „Stufen“ (schwach schraffiert), Koordinationszahl sieben; und 3. „Ecken“ (stark schraffiert), Koordinationszahl sechs. (Zeichnung: Carol E. Smith.)

sich in einer pseudo-hexagonalen Umgebung befinden, nachdem der Kristall in der Vakuumkammer ausreichend getempert wurde. Die Oberfläche ist jedoch ohne Frage heterogen. Im Mikroskop wird der Kristall Kratzer und Defekte zeigen; es werden auch Stufen vorhanden sein (siehe Abb. 1). Der Kristall wird nicht vollkommen flach sein; ein Streuexperiment mit einem Heliumgasstrahl ergäbe, daß nur etwa 30–60 %^[25] der Atome an der Oberfläche der gleichen Fläche angehören. Jedoch scheinen diese Abweichungen vom idealen Verhalten keine schwerwiegenden Einschränkungen für die endgültige Analyse zu bilden, wenn man eine systematische chemische Untersuchung der Kristallflächen durchführt. Es sei unterstrichen, daß viele Methoden der Oberflächenphysik praktisch nur die geordnete Struktur berücksichtigen und die ungeordnete Struktur „ignorieren“ – ein Gesichtspunkt, den Oberflächenforscher ausdrücklich anerkennen, den der gelegentliche Leser von Oberflächenliteratur jedoch möglicherweise übersehen oder vergessen mag.

Nachdem die Orientierung des Kristalls röntgenographisch überprüft worden ist, wird er entweder direkt auf einen Metallstab (aus dem gleichen oder einem anderen Metall) geschweißt oder mit einem Metallträger (z. B. aus Tantal) verschweißt, der seinerseits mit Wolframdraht verbunden ist; das Ganze wird an nichtleitenden Stützstäben befestigt^[26]. Die erstgenannte Anordnung ermöglicht elektrische Widerstandsheizung, bei der der gesamte Strom durch den Kristall fließt, die letztgenannte eine indirekte Erhitzung, bei der der meiste Strom durch den metallischen Träger fließt^[27]. Andere Befestigungsarten sind für spezielle Anwendungen vorteilhaft. Der befestigte Kristall (siehe Abb. 2) wird an einem Manipulator angebracht und üblicherweise durch die obere Öffnung in die Vakuumkammer (Abb. 3 und 4) geschoben. Der Manipulator ermöglicht Rotationen und Translationen, so daß der Kristall in die gewünschten Stellungen gebracht werden kann.

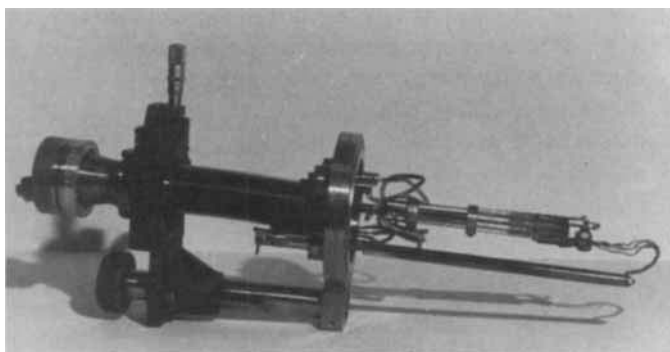


Abb. 2. Photographie eines auf einem Manipulator befestigten Metalleinkristalls (aus dem Laboratorium von Prof. R. P. Merrill). Es gibt viele Möglichkeiten zur Befestigung des Kristalls und zum Anbringen peripherer Zusätze wie z. B. der Heizungselemente. Die abgebildete Anordnung enthält einen Metallschirm, der durch Elektronenbeschuß erhitzt werden kann und dadurch den Kristall indirekt heizt. Da der typische Metalleinkristall ein sehr kleines Volumen hat, tritt – selbst bei recht hohen Temperaturen – kein signifikanter thermischer Gradient im Kristall auf. In modifizierten Geräten läßt sich der Metalleinkristall auf Temperaturen unterhalb 65 K kühlen. Die Temperatur kann recht genau gesteuert und gemessen werden. Der abgebildete Kristallmanipulator ermöglicht sowohl translatorische als auch rotatorisch-meridionale und -azimutale Bewegungen. (Die Photographie wurde freundlicherweise von H. Sawin zur Verfügung gestellt.)

Nach dem Öffnen der Kammer, um den Kristall einzusetzen, ist längere Zeit zur Regenerierung notwendig. Zweitägiges „Ausbacken“ bei 500–550 K ist typisch. Danach kann mit

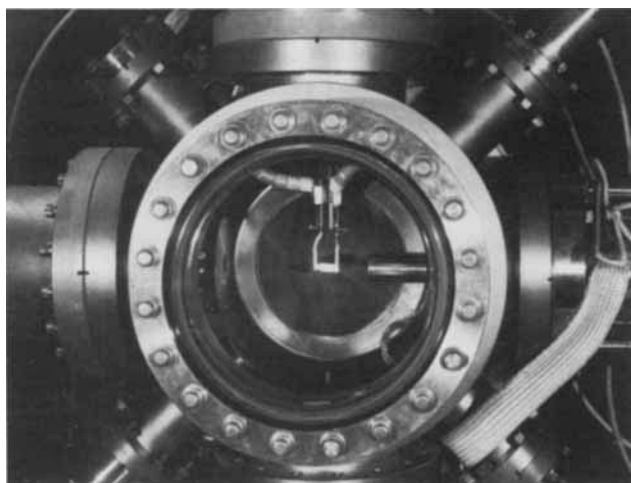


Abb. 3. Nahaufnahme einer Ultrahochvakuumkammer. In der Mitte befindet sich die Sichtöffnung; im Zentrum der Kammer kann man den Metalleinkristall sehen. Links vom Kristall befindet sich die Öffnung zum Massenspektrometer und rechts eine Anlage zur Bedampfung der Metalloberfläche mit sublimiertem Material. Rechts oben im Bild („1.30 Uhr“) ist die Auger-Elektronenkanone für streifenden Einfallswinkel, rechts unten („4.30 Uhr“) die Verbindung zum Leckventil und links unten („7.30 Uhr“) die Ionenkanone für Ionenstrahlexperimente zu sehen. Im Hintergrund befindet sich der LEED-Bildschirm und – durch den Kristall verdeckt – die Elektronenstreuakanone, die im Zentrum hinter dem Bildschirm angebracht ist. Der Kristallmanipulator ist ebenfalls nicht sichtbar. (Die Photographie wurde freundlicherweise von Prof. G. A. Somorjai zur Verfügung gestellt.)

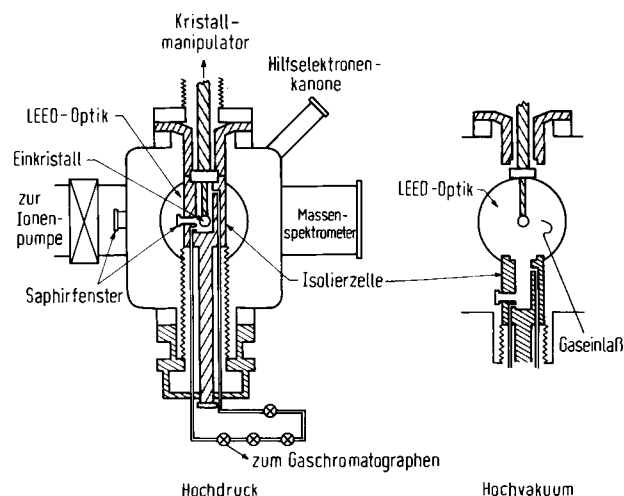


Abb. 4. Aufbau einer Vakuumkammer mit Isolierzelle und peripherer Ausrüstung, schematisch. Links: Anordnung für Hochdruckexperimente; rechts: Anordnung für Hochvakuumexperimente (Isolierzelle gesenkt). (Die Abbildung wurde freundlicherweise von Prof. G. A. Somorjai zur Verfügung gestellt.)

der Reinigung des Kristalls begonnen werden. Nicht nur die Kristalloberfläche ist verunreinigt, sondern auch das Innere des Kristalls, und diese Spurenverunreinigungen sind potentielle Oberflächenverunreiniger. Ein Material mit dem sehr hohen Anfangsreinheitsgrad von sechs „Neunen“ kann Kristalle mit niedriger Oberflächenreinheit ergeben, wenn die Verunreinigungen dazu neigen, sich beim Tempern an der Oberfläche des Kristalls abzusondern. Die Zahl der Atome an der Oberfläche eines Metalleinkristalls beträgt etwa 10^{15} pro cm^2 , im Inneren etwa 10^{22} Atome pro cm^3 . Eine Verunreinigung mit 0.0001 % Kohlenstoff könnte bei starker Absonderung an der Oberfläche beim Tempern zu einer vollständigen Monoschicht von Kohlenstoffatomen auf der Oberfläche führen. Der Metalleinkristall muß daher einer strengen Reinigungsprozedur unterworfen werden.

Die Einzelheiten dieser Metallreinigungsprozeduren und die Charakterisierung des Zustandes von Oberflächen werden in der Literatur der Oberflächenchemie häufig nicht vollständig beschrieben^[28]. Verfahren zur Reinigung von Kristallen sind Rezepte, die auf der Kristallchemie, der Chemie und den Eigenheiten eines Metalls bei der Absonderung von Verunreinigungen beruhen. Eine konventionelle Reinigungsprozedur besteht darin, daß die Oberfläche mit Ionen (Argonionen) beschossen wird, und zwar bei einer Temperatur, deren obere Grenze durch Phasentransformationen oder den Schmelzpunkt des Metalls und durch dessen Eigenschaften bei der Absonderung von Verunreinigungen gegeben ist und deren untere Grenze durch die Beweglichkeit der verunreinigenden Atome bestimmt wird. Zum Beispiel wird Nickel vor allem durch Schwefel und Kohlenstoff verunreinigt. Fast der gesamte Schwefel und ein Teil des Kohlenstoffs kann durch ein Bombardement mit Argonionen bei 1000 K entfernt werden. Da aber der Kohlenstoff bei 1000 K eine beachtliche Löslichkeit in Nickel besitzt, kann er so bei diesen Temperaturen nicht schnell entfernt werden. Er sondert sich jedoch bei 680 K stark an der Oberfläche ab, so daß dies die optimale Temperatur für seine Entfernung ist. Die Gesamtreinigungszeit für Nickel beträgt etwa 12 bis 24 Stunden, und obwohl geringe Spuren von Kohlenstoff im Kristall verbleiben können, wird die Oberfläche im wesentlichen sauber sein.

Die Reinheit der Oberfläche wird durch eine Auger-Analyse festgestellt^[4], bei der hochenergetische Elektronen (1–5 keV) entweder bei streifendem oder bei senkrechtem Einfall (normale Anordnung für LEED-Experimente) auf den Kristall gerichtet werden^[29] (Abb. 5). Die herausgeschleuderten Elektronen stammen bei diesem Experiment aus der relativ geringen Tiefe von ca. 5–20 Å; daher werden größtenteils die Elemente an der Oberfläche analysiert. Abbildung 6 zeigt die Auger-Analyse einer mit Kohlenstoff dotierten Nickel(111)-Oberfläche. Die Auger-Analyse kann für viele Elemente sehr empfindlich sein, ist aber bei der üblichen Durchführung nur semiquantitativ (bestenfalls Faktor zwei)^[30].

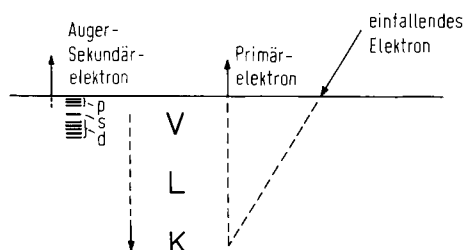


Abb. 5. Schematische Darstellung des Auger-Experiments. Ein Elektronen- oder Röntgenstrahl (1–5 keV) wird auf eine Oberfläche gerichtet und kann dabei ein Elektron einer inneren Schale herauschleudern, wenn seine Bindungsenergie geringer ist als die des einfallenden Strahls. Die so entstandene Lücke wird durch ein Elektron eines höheren Niveaus gefüllt; die dabei freigesetzte Energie kann auf ein weiteres Elektron (des gleichen oder eines anderen Atoms) übertragen werden und dessen Emission ins Vakuum bewirken. Dieses Sekundärelektron, das Auger-Elektron, hat eine charakteristische Energie, die die Analyse der Elemente an der Oberfläche ermöglicht. Die Austrittstiefe des Auger-Elektrons, etwa 1 bis 7 Atomschichten, ist eine Funktion der Energie des Elektronenstrahls. Die Auger-Spektroskopie kann im Prinzip elektronische Informationen über die Umgebung der Atome geben.

Nachdem die Oberfläche gereinigt und durch ein Auger-Experiment definiert worden ist, muß sie getempert werden, um Unregelmäßigkeiten zu korrigieren, die von der Herstellung des Kristalls und vom Ionenbeschuß^[31] während der Reinigung herrühren. Für Nickel genügt gewöhnlich einstündiges

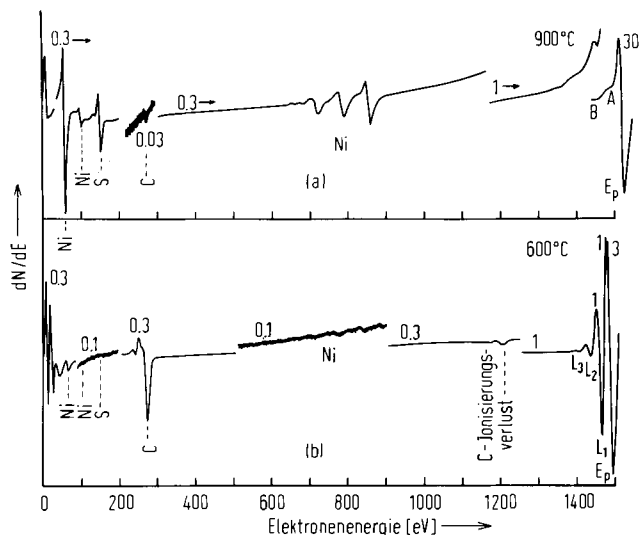


Abb. 6. Auger-Spektren einer Nickel(111)-Oberfläche bei Verwendung eines zylindrischen Spiegelanalysators, die das Phänomen der Absonderung von Verunreinigungen in Metallen illustrieren. Die Nickelprobe war mit ca. 1000 Gew.-ppm Kohlenstoff dotiert und enthielt zusätzlich eine kleine Schwefelverunreinigung. a) Dieses Auger-Spektrum ist im wesentlichen das einer reinen Nickeloberfläche bei 900°C; die Kohlenstoffatome befinden sich größtenteils im Kristall. b) Bei 600°C tritt eine Kohlenstoffabsonderung an der Oberfläche ein. – Die Zahlen 0.3, 0.03 etc. kennzeichnen unterschiedliche Empfindlichkeiten. Die Verlustpeaks L_1 , L_2 und L_3 (Plasmaverluste) sind gleichweit voneinander entfernt (≈ 29 eV). (Die Spektren wurden freundlicherweise von Prof. J. Blakely zur Verfügung gestellt; vgl. H. R. Pati, J. M. Blakely, J. Appl. Phys. 45, 3806 (1974).)

Tempern bei 1000 K, was aus der Schärfe der Beugungspunkte im LEED-Bild und dem Fehlen eines diffusen Hintergrundes geschlossen wird.

Nach diesen Vorbereitungen steht eine saubere, orientierte Kristallfläche zur Verfügung. Vor der Beschreibung der Chemisorptionsexperimente sind ein paar Bemerkungen zum Vakuum und zum entscheidend wichtigen Ablauf des Pumpens angebracht. Die Vakuumkammer kann nur dann mit einer Diffusionspumpe evakuiert werden, wenn wirksame Kühlfallen zwischen Pumpe und Kammer geschaltet sind, weil andernfalls Kohlenwasserstoffdämpfe das Vakuumsystem verunreinigen würden. Häufiger wird eine hochwirksame Ionenpumpe sowie eine Titansublimationspumpe verwendet, mit der 10^{-10} bis 10^{-11} Torr erreicht werden. Die wichtigsten gasförmigen Spezies bei 10^{-10} Torr sind gewöhnlich H_2 und CO. Unglücklicherweise ist die Chemisorption von H_2 und CO an Metallen wie Nickel bei diesen Drücken ein signifikanter Prozeß. Demzufolge wird die Metalloberfläche unter diesen Bedingungen nur etwa 60 Minuten lang „sauber“ bleiben – ein Haftkoeffizient von eins für verbliebene gasförmige Verunreinigungen vorausgesetzt. Es ist sehr erstrebenswert, diesen Restdruck weiter zu verkleinern, weil dadurch die Lebensdauer der „sauberen“ Oberfläche verlängert und das Studium von Verdrängungsreaktionen vereinfacht würde. Die Verringerung des H_2 - und CO-Gehalts auf massenspektrometrisch nicht mehr nachweisbare Werte erfordert eine Kryopumpe oder eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Sublimationspumpe, die parallel gekoppelt mit einer Turbomolekularpumpe eine hervorragende Kombination bezüglich Geschwindigkeit und effektiven Vakuums bildet. Eine gute Turbomolekelpumpe kann den Druck schnell auf 10^{-9} Torr reduzieren; durch die Kryopumpe wird er anschließend auf 10^{-11} bis 10^{-12} Torr gesenkt. Derartige Kombinationen sind noch nicht allgemein üblich, könnten es aber in ein paar Jahren sein.

Bei einem Chemisorptionsexperiment wird nun die umzusetzende Verbindung langsam durch ein Durchlaßventil von einem Auslaßverteiler aus Glas oder Metall in die Kammer eingeführt, und zwar durch eine hohle Metallnadel^[32], die auf den Kristall gerichtet ist, um die Kontamination der Kammer zu minimieren. Zu diesem Zweck kann auch eine Isolierzelle verwendet werden. Die Zeit für eine weniger als monomolekulare Belegung der Metallkristallfläche ist eine Funktion der Auftreffhäufigkeit der Moleküle und des Haftkoeffizienten des Moleküls auf dem Metall. Belegungszeiten von 10 bis 30 Sekunden genügen bei ziemlich kleinen Auftreffhäufigkeiten (bei 10^{-9} bis 10^{-10} Torr) und Haftkoeffizienten von etwa eins. Dieses Experiment wird mit einem Ionisationsmanometer und einem Massenspektrometer oder wahlweise mit der LEED-Technik verfolgt. Das dabei erhaltene Beugungsbild hat diagnostischen Wert, weil das Ordnen der chemisorbierten Schicht gewöhnlich sofort zu erkennen ist und – wenn nicht – der Anstieg des Untergrundes ein qualitatives Maß für die Stärke der Belegung ist (Abb. 7). Bei Elektronenbeugungsexpe-

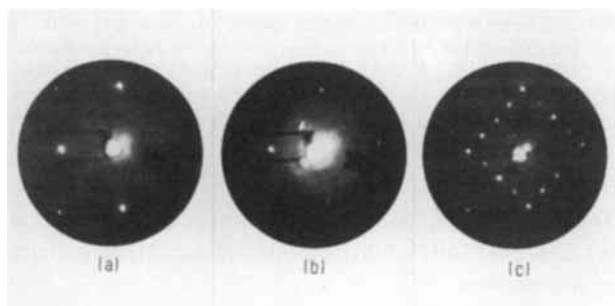


Abb. 7. a) Beugungsbild niederenergetischer Elektronen an einer sauberen Palladium(100)-Oberfläche (LEED-Bild). Der hellste Punkt ist der Reflex nullter Ordnung; drei der vier Reflexe erster Ordnung können klar erkannt werden. b) Die Chemisorption von wenig Kohlenmonoxid (weniger als eine halbe Monoschicht) ergibt einen ungeordneten Chemisorptionszustand, was aus dem wesentlich stärkeren Untergrund hervorgeht. Verschwommene Reflexe höherer Ordnung weisen jedoch darauf hin, daß unter diesen Bedingungen eine gewisse Ordnung der CO-Moleküle vorhanden ist. c) Das Beugungsbild für eine halbe CO-Monoschicht kann als ein um 45° gedrehtes zentriertes (4×2)-Muster indiziert werden. Dieses System wurde zuerst von J. C. Tracy und P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.* 51, 4852 (1969), beschrieben. (Die Photographien wurden freundlicherweise von Dr. S. D. Bader, Argonne National Laboratory, und Prof. J. Blakely, Cornell University, zur Verfügung gestellt.)

perimenten muß geprüft werden, ob der Elektronenstrahl die Struktur der chemisorbierten Spezies beeinflusst; der Elektronenstrahl kann die Oberflächenspezies beschädigen. Die Auger-Elektronenspektroskopie ermöglicht die semiquantitative Elementaranalyse der Oberfläche. Durch thermische Desorption – die Metallkristalloberfläche wird zur Einlaßöffnung des Massenspektrometers gedreht – kann die thermische Reversibilität des Chemisorptionsvorganges qualitativ gemessen werden. Bei einem reversiblen Prozeß werden die saubere Metalloberfläche und das ursprüngliche Molekül regeneriert, das massenspektroskopisch identifiziert werden kann. Wenn das chemisorbierte Molekül sich bei der Desorption teilweise thermisch zersetzt, so wird die massenspektroskopische Analyse die Zusammensetzung der flüchtigen Produkte erkennen lassen und die Auger-Analyse der resultierenden Oberfläche die Elemente und deren relative Konzentrationen angeben. Die Wärmetönung des thermischen Desorptionsprozesses^[33–35] kann durch Untersuchung des Desorptionsprofils als Funk-

tion der Aufheizgeschwindigkeit ebenfalls semiquantitativ bestimmt werden.

Im folgenden wird der ideale Ablauf einer Verdrängungsreaktion skizziert. Das verdrängte und das verdrängende Molekül sollten sich durch mindestens ein Element unterscheiden, damit die Auger-Analyse der Oberfläche vor und nach der versuchten Verdrängung qualitative Signifikanz besitzt^[36]. Das Startmolekül sollte idealerweise auf der Metalloberfläche chemisorbiert werden, wenn der Metallkristall durch die Isolierzelle von der Hauptvakuumkammer abgetrennt ist. Nunmehr wird die Hauptvakuumkammer „ein wenig“ mit dem verdrängenden Molekül vorbehandelt und dann evakuiert. Diese Prozedur vergrößert die Wahrscheinlichkeit, daß das verdrängte Molekül tatsächlich von der Metallkristallfläche stammt und nicht etwa aus der Vakuumkammer. Jetzt kann die Isolierzelle entfernt und die Nadel zur Gaseinführung wieder dicht an die Metalloberfläche gebracht werden. Während das verdrängende Gas nun durch die Nadel eingeführt wird, wird das System mit dem Massenspektrometer beobachtet, um das Startmolekül zu entdecken, falls es verdrängt wird. Schließlich kann eine Auger-Analyse der Oberfläche durchgeführt werden. Auf diese Weise ist eine semiquantitative Analyse dieser Verdrängungsreaktion möglich. Die Verdrängungsreaktion kann bei jeder Temperatur durchgeführt werden, die niedriger ist als die Temperatur der molekularen Desorption oder irgendwelcher irreversibler Oberflächenreaktionen. Weil die Oberflächentemperaturen bei Verdrängungsreaktionen minimiert werden können, sollte diese chemische Sonde allgemeiner anwendbar sein als die thermische Desorption; das Problem der thermischen Reaktivität läßt sich ebenfalls zurückdrängen^[36].

Für den Laien auf diesem Gebiet sei eine Bemerkung zum zeitlichen Aufwand gestattet. Für ein Chemisorptionsexperiment (nachdem man eine saubere Oberfläche hat), für die damit verbundenen physikalischen Analysen (Auger- und Beugungsexperimente) und für eine thermische Desorption oder chemische Verdrängungsreaktionen braucht man etwa zwei Stunden. Wenn nach diesen Experimenten z.B. eine Nickel(111)-Fläche mit Kohlenstoff kontaminiert ist, werden weitere 5–12 Stunden benötigt, um den Kristall zu reinigen. In der Praxis können in einer Kammer etwa drei bis sieben Kohlenwasserstoff-Nickel(111)-Reaktionen pro Woche durchgeführt werden. Diese Zahl vergrößert sich für Iridium und Wolfram, die leichter zu reinigen sind, ist jedoch für das extrem schwierig zu reinigende Eisen wesentlich kleiner.

4. Die Klassen der Chemisorption an einer Metalloberfläche und ein chemischer Zugang zur Charakterisierung dieser Klassen

4.1. Die Hauptklassen

Innerhalb der drei Hauptklassen der Chemisorptionsprozesse – der assoziativen, dissoziativen und von einer Polymerisation begleiteten – gibt es viele mögliche Unterklassen, die nach Reversibilität, allgemeinen Strukturmerkmalen und molekularen Umlagerungen unterschieden werden^[36]. Für alle diese Klassen und Unterklassen kennt man Analoga in der Koordinationschemie^[36]. Ich werde zuerst die drei Hauptklassen diskutieren.

4.2. Die Klasse der einfachen assoziativen Reaktionen

Die begrifflich einfachste Chemisorptionsklasse ist die Klasse der assoziativen und thermisch reversiblen Reaktionen, bei der das Molekül an ein oder mehrere Oberflächenmetallatome mit σ - oder σ - π -Bindungen gebunden ist. Zum Beispiel wird Kohlenmonoxid auf einer (111)-Fläche des Platins chemisorbiert. Die Daten der winkelaufgelösten Photoemission^[37] im Falle von Platin(111) und Nickel(111) werden am besten durch die Annahme interpretiert, daß die CO-Moleküle mehr oder weniger senkrecht zur Oberfläche orientiert sind und Metall-Kohlenstoff-, aber keine Metall-Sauerstoff-Bindungen vorliegen – d. h. Merkmale, wie sie von der Koordinationschemie durch Analogieschluß vorhergesagt würden. Es ist nicht bekannt, ob das Kohlenstoffatom oberhalb eines Metallatoms (terminale Position) oder aber zwischen zwei oder drei Metallatomen (Brückenposition) zentriert ist – drei mögliche stereochemische Varianten, die in molekularen Carbonylmetallclustern vorkommen (Abb. 8). Die Chemisorption von Kohlenmon-

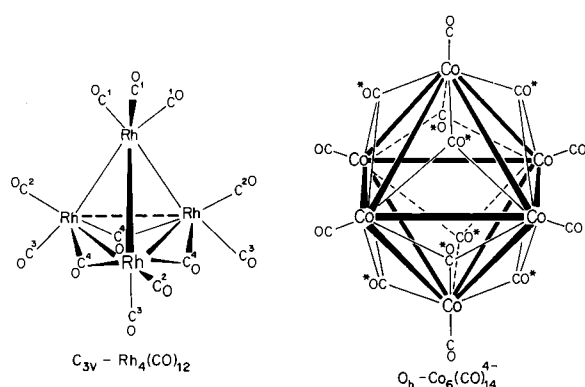


Abb. 8. Molekülstrukturen der Cluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}^{4-}$, die idealisiert die Symmetrie C_{3v} bzw. O_h besitzen. Im Rhodiumkomplex gibt es vier Arten von CO-Umgebungen. Ein Satz umfaßt Brückencarbonylgruppen (Index 4), die über das C-Atom an zwei Rhodiumatome gebunden sind. $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}^{4-}$ enthält sechs äquivalente terminale CO-Gruppen und acht dreifach verbrückende CO-Gruppen, die sich über den Flächen des Co_6 -Oktaeders befinden. Kristallographische Einzelheiten siehe C. H. Wei, G. R. Wilkes, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 89, 4792 (1967); V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini, V. Scatturin, J. Organomet. Chem. 16, 461 (1969).

oxid an Platin oder Nickel ist thermisch reversibel. Die Desorption von CO wurde durch einen plötzlichen Druckanstieg bei 440 K entdeckt, als ein Nickelkristall ((111)-Orientierung) mit chemisorbiertem CO erhitzt wurde, und durch massenspektroskopische Analyse bestätigt. Der Desorptionsvorgang – ein Prozeß nach erster Ordnung – ermöglicht es, den oberen Wert der Ni–CO-Bindungsenergie auf etwa 25–30 kcal/mol zu schätzen. Dies liegt sehr nahe bei der mittleren Ni–CO-Bindungsenergie in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[36].

Um die Möglichkeiten eines chemischen Zuganges zur Oberflächenchemie zu illustrieren, betrachten wir das spezielle Beispiel der Chemisorption von Acetonitril. Das Molekül Acetonitril kennt man in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle als Liganden mit relativ schwachem Ligandenfeld^[38]; es ist ein schwacher σ -Donor und schwacher π -Acceptor. Im Gegensatz dazu ist CO – ein schwacher σ -Donor, aber starker π -Acceptor – ein Ligand mit relativ starkem Ligandenfeld gegenüber null- oder niedervalenten Metallen. Diese Charakterisierung von CH_3CN und CO in der Koordinationschemie spiegelt sich nun in ihrer Metalloberflächenchemie sehr hübsch wider. Zum Beispiel wird CH_3CN bei 300 K

nur schwach an einer Ni(111)-Fläche chemisorbiert und bei 360 K reversibel desorbiert^[36]. Der obere Schätzwert der Bindungsenergie der Oberflächenverbindung $\text{CH}_3\text{CN-Ni}$ beträgt etwa 18–22 kcal/mol; ein Wert, der deutlich unter dem Wert für Kohlenmonoxid liegt^[36, 39]. Von größter Bedeutung ist der Nachweis, daß Kohlenmonoxid Acetonitril sehr leicht von einer Nickeloberfläche verdrängt. Dieser Prozeß wurde massenspektroskopisch verfolgt, um zu zeigen, daß Acetonitril tatsächlich als Molekül CH_3CN verdrängt wird. Die Auger-Analyse bestätigte, daß die resultierende Oberfläche nach der Verdrängungsreaktion mit CO frei von Stickstoff (aus CH_3CN) war^[36, 39].

Eine andere Art eines chemischen Experimentes hat gezeigt, daß sich CH_3CN bei der Chemisorption an Nickel nicht etwa in CH_3NC umlagert^[39]. Methylisocyanid, CH_3NC , ist in der Komplexchemie null- oder niederwertiger Übergangsmetalle als Ligand mit sehr starkem Ligandenfeld bekannt. Isocyanide verdrängen im allgemeinen CO leicht aus Koordinationsverbindungen. In Analogie wird CH_3NC wie erwartet von Nickel(111) stark chemisorbiert und weder durch CH_3CN noch CO verdrängt^[39]. Aus diesem Befund läßt sich schließen, daß CH_3CN im chemisorbierten Zustand nicht zu CH_3NC umgelagert wird (oder umgekehrt). Diese chemische Technik – die Anwendung von Strukturisomeren – kann bei der qualitativen Erfassung struktureller und stereochemischer Informationen über den chemisorbierten Zustand äußerst wertvoll sein.

Die Struktur des chemisorbierten Zustandes von CH_3CN an Ni(111) ist nicht genau bekannt. Es wird angenommen, daß das Molekül senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist. LEED-Untersuchungen zeigen einen geordneten Zustand an: Das beobachtete (2×2) -Beugungsmuster deutet darauf hin, daß die Elementarzelle der geordneten Oberflächenstruktur doppelt so groß ist wie die des reinen Nickels (Abb. 9)^[37].

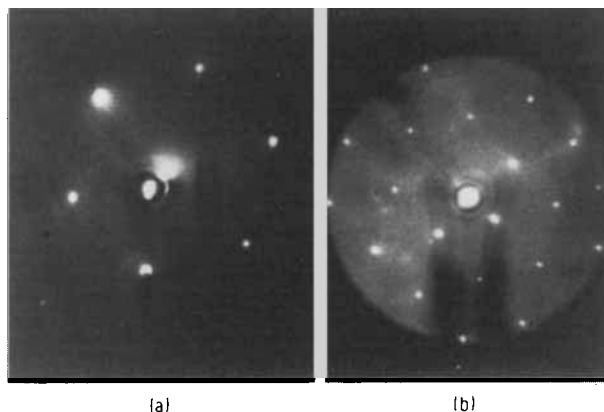


Abb. 9. a) LEED-Bild für eine (111)-Fläche des kubisch-flächenzentrierten Nickels (senkrechte Einstrahlung). Der große diffuse Punkt im Zentrum ist der Reflex nullter Ordnung. Der Ring aus sechs Reflexen zeigt qualitativ die dreizählige Symmetrie dieser Beugungspunkte erster Ordnung. b) (2×2) -Geordnetes Muster für CH_3CN auf dieser Nickel(111)-Oberfläche, bei gleicher Elektronenenergie und fast gleicher Perspektive aufgenommen. Man sieht alle Nickelreflexe erster Ordnung – mit Ausnahme von zweien (rechts) und auf Positionen halber Ordnung – die zusätzlichen Beugungspunkte, die das (2×2) -Muster bilden. Die Elementarzelle der geordneten Struktur von CH_3CN auf Nickel ist doppelt so groß wie die des Nickels. Die Rillen sind keine Fingerabdrücke, sondern die Textur des Bildschirms.

Im Prinzip könnte eine Analyse der Intensitätsänderungen der Beugungspunkte in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Elektronen eine strukturelle Charakterisierung

ermöglichen; eine genaue Analyse wäre aber sehr schwierig. Tatsächlich ist die Größe der Elementarzelle von chemisorbiertem CH_3CN eine sehr wichtige Information – sie besagt bereits, daß das Molekül senkrecht zur Oberfläche steht. Es kann nicht linear und parallel zur Oberfläche gebunden sein. In Anbetracht der van-der-Waals-Radien ist es nicht möglich, einsenkrecht orientiertes Acetonitrilmolekül über jedes Nickelatom zu placieren – ein Molekül über jedes zweite Nickelatom ist jedoch möglich. Dies erzeugt dann eine (2×2) -Zelle (eine Verschiebung des CH_3CN -Gitters dergestalt, daß die Nitrilmoleküle in Brückenlagen kommen, wäre ebenfalls mit den Beugungsdaten in Einklang; siehe Abb. 10).

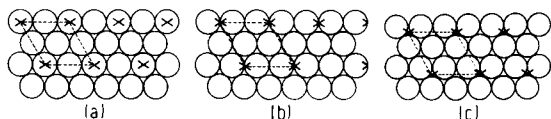


Abb. 10. Auf der dicht gepackten Anordnung von Kugeln, die eine (111)-Fläche des Nickels repräsentieren, sind Markierungen (x) angebracht, die drei Positionen unterschiedlicher Symmetrie der CH_3CN -Moleküle im (2×2) -chemisorbierten Zustand kennzeichnen (es wird angenommen, daß CH_3CN senkrecht zur Oberfläche gebunden ist). Die Anzahl möglicher (2×2) -Strukturen ist unbegrenzt.

Man könnte nun fragen, ob CH_3CN in Wirklichkeit nicht dissoziativ – beispielsweise in Form von CH_3 und CN – chemisorbiert wird. Diese spezielle Möglichkeit scheint unwahrscheinlich zu sein, weil die Chemisorption von Dicyan, $(\text{CN})_2$, an Nickel(111), bei der wahrscheinlich chemisorbierte CN -Spezies gebildet werden, ein irreversibler Prozeß ist^[39]. An einer Nickel(111)-Fläche chemisorbiertes Dicyan ist sehr fest gebunden und reagiert oberhalb 770 K unter Bildung von Stickstoffgas^[39].

Eine alternative chemische Sonde, um dissoziative Chemisorptionsprozesse zu entdecken, ist die Markierung mit Isotopen. Im Falle des Acetonitrils würde man erwarten, daß nach Chemisorption eines Gemisches von CD_3CN und $\text{CH}_3^{13}\text{CN}$ bei der thermischen Desorption kein $\text{CD}_3^{13}\text{CN}$ entsteht (ein Experiment mit doppelt markiertem CO – ^{13}CO und C^{18}O – kann zur Prüfung auf reversible dissoziative Chemisorption von CO dienen).

Diese begrenzte, sehr einfache Untersuchung von auf Nickel chemisorbiertem CH_3CN und CO illustriert die Möglichkeiten der Verdrängungsreaktion zur Charakterisierung der Klasse der nicht-dissoziativen Chemisorption von Molekülen. Durch systematische Untersuchungen mit der Verdrängungsreaktion sollte sich für die Liganden jedes Übergangsmetalls die Reihenfolge der Ligandenfeldstärken feststellen lassen. Man kann erwarten, daß alle nicht-dissoziativ chemisorbierten Moleküle durch ein anderes Molekül verdrängt werden können, wenn 1. die Wärmetönungen der Chemisorption nicht zu ungleich sind und 2. das Molekül bei der Chemisorption nicht umgelagert oder weitgehend umhybridisiert wird. Die Einschränkungen durch die erste Bedingung sind nicht besonders schwerwiegend, weil eine thermodynamisch ungünstige Verdrängungsreaktion in der Oberflächenchemie leicht aufgrund des Massenwirkungsgesetzes vorangetrieben werden kann: Der Partialdruck des verdrängenden Moleküls kann über einen enormen Bereich variiert werden; so ist z. B. eine Druckänderung von sechs Größenordnungen experimentell durchführbar. Die zweite Bedingung bezieht sich auf Strukturinformationen und läßt sich sehr hübsch am Beispiel von Acetylenen und Olefinen demonstrieren.

Olefine oder Acetylene, die in einer Komplexverbindung an ein einziges Metallatom gebunden sind, werden leicht durch andere Moleküle verdrängt. Die wenigen bekannten kalorischen Daten zeigen, daß die Metall-Olefin-Bindungsenergie etwas kleiner als die Metall-Kohlenmonoxid-Bindungsenergie in einem Komplex eines nullwertigen Übergangsmetalls ist^[40]. Die Chemisorption von Acetylen oder von Ethylen an Kupfer ist kein besonders exothermer Prozeß, an Silber verläuft sie wahrscheinlich endotherm. Die Bindungen eines Moleküls wie Ethylen an eine Kupferoberfläche können schwache σ - π -Wechselwirkungen sein – analog zum Dewar-Chart-Duncanson-Modell^[41] (Abb. 11) für π -gebundene Olefine in Koordina-

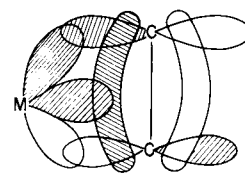


Abb. 11. Qualitative Darstellung der Wechselwirkungen der π - und π^* -Orbitale eines Olefins mit den Acceptor- und Donor-Orbitalen eines Übergangsmetalls nach den Vorschlägen von Dewar, Chatt und Duncanson [41].

tionsverbindungen. Bei metallischem Nickel herrschen andere Verhältnisse. Acetylen, Ethylen, Propylen und 2-Butin werden irreversibel auf der Nickel(111)-Fläche chemisorbiert; beim Versuch der thermischen Desorption bei ungefähr 370 K wird nur Wasserstoff freigesetzt. Die ungesättigten Moleküle sind offensichtlich nicht einfach durch σ - oder π -Bindungen an einzelne Metallatome der Oberfläche gebunden. Es bleiben zwei Möglichkeiten. Die Moleküle können an zwei oder mehr Metallatome der Oberfläche durch relativ starke σ -Metall-Kohlenstoff-Bindungen gebunden sein, und zwar unter weitgehender Umhybridisierung an den „ungesättigten“ Kohlenstoffatomen. Andererseits könnte bei der Chemisorption eine $\text{C}-\text{H}$ -Bindung gespalten werden, wobei Molekülfragmente entstehen, die sich nicht mehr verdrängen lassen. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten bleibt eine Hauptaufgabe der Oberflächenchemie.

Es ist wünschenswert, Verdrängungsreaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführen, um Nebenreaktionen aufgrund der thermischen Reaktivität des chemisorbierten Moleküls zu vermeiden. Einige Verdrängungsreaktionen an Metalloberflächen laufen schon bei Raumtemperatur oder wenig darunter ab. Die Aktivierungsenergie für die Verdrängung kann also so klein wie 15–20 kcal/mol sein. Sollte die Aktivierungsenergie für chemisorbierte Moleküle, die $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen enthalten, ca. 40 kcal/mol übersteigen, so könnte die Verdrängungsreaktion durch Dehydrierung unmöglich gemacht werden, denn die Spaltung von $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen erfordert eine Aktivierungsenergie dieser Größenordnung. Diese Überlegungen führen zu interessanten Fragen bezüglich mechanistischer Details der Verdrängungsreaktion; es gibt aber noch keine wirklich sicheren Informationen. Zwischenzeitlich können wir für die Diskussion der Verdrängungsreaktion das Modell der lokalisierten Oberfläche benutzen. Wenn ein verdrängendes Molekül an einer unbesetzten Stelle neben einem der ursprünglich chemisorbierten Moleküle chemisorbiert wird, so kann dessen Bindung geschwächt werden – die Chemisorption eines weiteren verdrängenden Moleküls in der Nähe kann dann ausreichen, um das ursprünglich chemisorbierte

Molekül zu verdrängen. Für einen ebenen Metallkristall sind assoziative^[22] (bimolekulare) Verdrängungsreaktionen an einer einzigen Stelle des Metalls wegen geometrischer Einschränkungen unwahrscheinlich.

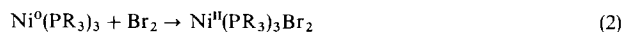
4.3. Die Klasse der einfachen dissoziativen Reaktionen

Viele zweiatomige Moleküle, X_2 , werden an Übergangsmetalloberflächen chemisorbiert, wobei ihre Bindung gespalten und $M-X$ -Oberflächenspezies gebildet werden. Bei Wasserstoff wird nur dieser dissoziative Typ der Chemisorption beobachtet. Die Wasserstoff-Chemisorption ist reversibel. Die zur Desorption von Wasserstoff als H_2 -Molekül benötigte Temperatur hängt von der Stärke der Metall-Wasserstoff-Bindung (an der Oberfläche) ab. Zum Beispiel beträgt die Desorptionstemperatur (Maximum der Stoßdesorption) für Wasserstoff an Ni(111) ca. 380 K^[39]. Die Chemisorption von Wasserstoff ist eine oxidative Additionsreaktion, weil es eine wenn auch nur geringe Elektronenübertragung vom Metall zu den Wasserstoffatomen gibt, wobei ein „Hydrid-ähnlicher“^[42, 43] Ligand entsteht. Ein Maß für den Elektronentransfer bei einer Chemisorptionsreaktion kann durch eine relativ einfache elektrische Messung erhalten werden, bei der die Änderung der Austrittsarbeit bestimmt wird; dies ist die Austrittsarbeit bei der Chemisorption bezogen auf diejenige einer reinen Oberfläche. Dieses Experiment ist eine wichtige Ergänzung zu anderen Analysen des Chemisorptionsprozesses, obwohl sich dabei nur qualitative Informationen ableiten lassen.

Die Chemisorption von Wasserstoff an einem Metall ist der reversiblen, oxidativen Addition von Wasserstoff an Komplexe niedervalenter Übergangsmetalle wie in Gl. (1) analog, bei der formal Rhodium(I) zu Rhodium(III) unter Bildung zweier σ -Rh—H-Bindungen oxidiert wird^[44].

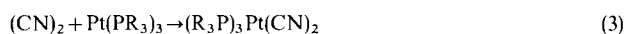


Gut untersucht sind auch analoge oxidative Additionen von Halogenen, Sauerstoff, Stickstoff und sogar Kohlenmonoxid an Übergangsmetalloberflächen; im allgemeinen sind dies aber irreversible, dissoziative Chemisorptionsprozesse. Von diesen zweiatomigen Molekülen ist eine oxidative Addition an ein Metallzentrum in einer Koordinationsverbindung nur für die Halogene bekannt [Gl. (2)]. Eine dissoziative Addition von



O_2 , N_2 oder CO würde wahrscheinlich mindestens zwei Metallatome erfordern. Dieser Reaktionstyp dürfte daher für Stickstoff und Kohlenmonoxid höchstens bei einer Addition an zweikernige Metallkomplexe oder an Metallcluster gefunden werden.

Dicyan scheint sich wie Wasserstoff zu verhalten; es wird an Oberflächen von Metallen der Nickelgruppe oxidativ addiert, und zwar reversibel an Pt(110) und irreversibel an Ni(111); in diesem Fall wird N_2 thermisch bei hohen Temperaturen desorbiert, und Kohlenstoff bleibt auf und im Nickelkristall zurück. Bei der Überprüfung der Parallelen zwischen dieser Metalloberflächenchemie und der Koordinationschemie haben wir gefunden, daß die thermische Zersetzung von $Ni(CN)_2$ N_2 und $(CN)_2$ ergibt, wohingegen aus $Pt(CN)_2$ nur $(CN)_2$ entsteht^[45]. Oxidative Additionen von Dicyan an null- und niederwertige Metalle in Koordinationsverbindungen sind



wohlbekannt [siehe z. B. Gl. (3)]^[46]. Bei dieser Dicyanchemie gibt es also eine qualitative Parallele im chemischen Verhalten zwischen den Oberflächen und den Koordinationsverbindungen der Metalle. Nichtsdestoweniger bestehen große Unterschiede zwischen den Oberflächen und den Komplexen nullwertiger Metalle bei den Reaktionen mit Stickstoff und in manchen Fällen mit Kohlenmonoxid. Die Komplexbildung ohne Fragmentierung herrscht in der Koordinationschemie vor, die dissoziative Chemisorption dagegen in der Oberflächenchemie. Auf genau diesem Unterschied beruht die relativ leichte Hydrierung von Stickstoff oder Kohlenmonoxid durch die Oberflächen einiger Metalle, z. B. Eisen. Es ist denkbar, daß ein stark ungesättigter Metallcluster imstande sein könnte, Stickstoff zu dissoziieren, doch ist eine derartige Reaktion recht unwahrscheinlich. In einigen Bereichen der Chemie wird die Analogie zwischen Metalloberflächen und Komplexverbindungen oder Clustern ungültig oder nicht anwendbar sein; dazu gehört das Gebiet der CO- und N_2 -Chemie mit reaktiven Metallen wie Eisen.

Die Verdrängung von dissoziativ chemisorbierten Molekülen wie Wasserstoff und Halogenen durch ein anderes Molekül macht die Rekombination dieser „Radikale“ an der Oberfläche erforderlich. Die Verdrängung von Wasserstoff aus $M-H$ - oder von Halogenen aus $M-Cl$ -Oberflächenverbindungen in die Gasphase als H^* bzw. Cl^* oder als H^- bzw. Cl^- ist sicherlich ein unwahrscheinliches Ereignis. Thermodynamisch gesehen ist die Wahrscheinlichkeit einer Verdrängung von dissoziativ chemisorbierten Halogenen oder Sauerstoff durch ein beliebiges Molekül für die meisten Metalle klein. Anders verhält es sich aber mit der Verdrängung von dissoziativ chemisorbiertem Wasserstoff in Form des Wasserstoffmoleküls durch ein anderes Molekül. Da die zur thermischen Desorption von Wasserstoff erforderliche Temperatur für die meisten Übergangsmetalle nicht besonders hoch ist – das Maximum der Wasserstoffstoßdesorption von Nickel(111) liegt bei 380 K –, scheint eine Verdrängung von dissoziativ chemisorbiertem Wasserstoff sehr wohl möglich zu sein (eine wichtige Beobachtung hierzu wird in Abschnitt 5.3 diskutiert werden). Bis heute sind unsere Vorversuche negativ geblieben^[39]. Wird eine teilweise mit Wasserstoff belegte Nickel(111)-Fläche mit Kohlenmonoxid behandelt, so scheint das nicht zur Desorption von Wasserstoff zu führen; auch die Temperatur der maximalen Wasserstoffstoßdesorption wird nicht herabgesetzt. Vielleicht vermindert die teilweise oxidierte Nickeloberfläche (durch oxidative Addition des Wasserstoffs) die Wärmetönung der CO-Chemisorption in einem solchen Maß, daß eine beträchtliche Schwächung der Ni—H-Bindung nicht gelingt^[39]. Ein stärkeres Acceptor-molekül scheint daher erforderlich zu sein. Donormoleküle sollten die Ni—H-Bindungsstärke steigern, falls auf diesem Gebiet die Analogie zur Koordinationschemie einigermaßen gültig ist. Als Alternative zu CO könnte man zur Verdrängung von Wasserstoff ein zweiatomiges Molekül wählen, das stark und dissoziativ chemisorbiert wird. Dicyan, ein quasi-zweiatomiges oder halogenähnliches Molekül, könnte sich ausgezeichnet dafür eignen, weil seine C—C-Bindung schwach ist und leicht gespalten werden kann. Iod wäre eine vernünftige Alternative zu Dicyan, ist wegen großer Verunreinigungsprobleme aber nicht sehr praktisch^[47]. Bei einigen dieser Wechselwirkungen könnte statt einer einfachen Verdrängung eine chemische Reaktion eintreten, d. h. man

bekäme HX statt H_2 –; auch dabei bliebe der diagnostische Wert erhalten.

4.4. Die Klasse der Chemisorption mit Polymerisation

Die Antithese der dissoziativen Chemisorption ist eine molekulare Chemisorption, die von der Polymerisation oder Oligomerisation der Moleküle begleitet wird. Ein Beispiel ist die Trimerisation von Acetylen zu Benzol. Da dieser Typ der Chemisorption kein Prozeß nach erster Ordnung ist, ist er ein unwahrscheinliches Ereignis – es sei denn, daß die Moleküle an der Oberfläche sehr beweglich sind, so daß zwei oder mehr Moleküle sich nähern und so ausrichten können, daß die Oligomerisation ablaufen kann. Eine an der Oberfläche beginnende und in gasförmiger oder flüssiger Phase fortgesetzte Polymerisation (die also nicht vollständig an der Oberfläche verläuft) ist jedoch in der Oberflächenchemie wohlbekannt^[48].

Die Chemisorption von Dicyan auf Nickel(111) bei 300 K führt nicht zu einer geordneten chemisorbierten Schicht^[39]. Erwärmen auf 400 K ergibt jedoch eine sehr stabile geordnete (6×6) -Struktur (siehe Abb. 12)^[39]. Da die C–C-Bindungsenergie in Dicyan, NC–CN, klein ist und man CN in der

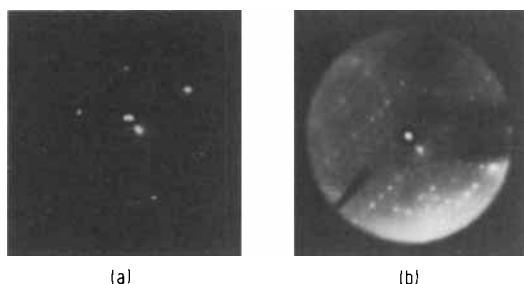
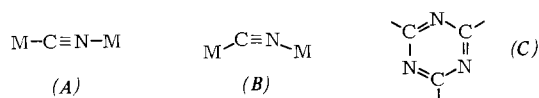


Abb. 12. a) LEED-Bild für eine saubere (111)-Fläche des Nickels; b) (6×6) -geordnetes Muster von an dieser Nickeloberfläche chemisorbiertem Dicyan. Der zentrale helle Punkt mit dem dunklen Hof stammt von der Elektronenkanone.

Koordinationschemie als Liganden mit einem starken Ligandenfeld kennt, ist eine von Anfang an dissoziative Chemisorption ein höchst wahrscheinliches Ereignis. Nun könnte CN senkrecht oder parallel zur Metalloberfläche orientiert sein. In binären niedervalenten Übergangsmetallcyaniden ist das Cyanidion an zwei Metallionen in einer linearen Anordnung (A) gebunden. Diese Geometrie ist auf einer ebenen (111)-Metalloberfläche nicht möglich, aber eine gebogene Anordnung (B)



ist möglich und plausibel. Wenn CN auf Ni(111) parallel orientiert ist, könnte die Beweglichkeit der CN-Spezies auf der Oberfläche eine Polymerisation gestatten, die ein gebundenes Triazinderivat mit dem Gerüst (C) ergibt. Zwei dieser Einheiten würden sehr schön in eine (6×6) -Elementarzelle passen. Oder es entsteht ein Netz, ähnlich den vernetzten Schichten, die bei Cyaniden der Elemente der Nickelgruppe beobachtet werden, z. B. bei $\text{Ni}(\text{CN})_2$.

Die Polymerisation ungesättigter organischer Moleküle bei Koordination an ein niederwertiges Metallatom ist in der Koordinations- und Organometallchemie gut bekannt. Die Trimerisation von Acetylenen zu Benzolderivaten ist eine recht

verbreitete Reaktion, und an nullwertigen monomeren Nickelkomplexen wird Butadien zu 1,5,9-Cyclododecatrien^[49] trimerisiert.

5. Die Unterklassen der Chemisorption an einer Metalloberfläche

5.1. Unterklassen der assoziativen Chemisorption: Weitgehende Umhybridisierung innerhalb des Moleküls

Bei der Chemisorption von Molekülen mit Mehrfachbindungen kann es zu einer weitgehenden Umhybridisierung an den mehrfach gebundenen Atomen kommen. Dieser Typ der Chemisorption soll in Bezug zur Koordinationschemie für ein Molekül $\text{RC}\equiv\text{CR}$ betrachtet werden. Die einfachste Art der Chemisorption eines Acetylen wäre eine σ -Donor-Wechselwirkung eines π -Orbitals des Acetylen und eine π -Acceptor-Wechselwirkung eines π^* -Orbitals des Acetylen mit Orbitalen der Metallatome an der Oberfläche^[50]. Dies wäre dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[41] einer Ethylen-Metall-Wechselwirkung (Abb. 11) völlig analog und führte – ebenfalls in Analogie – zu einem relativ schwach gebundenen Molekül, das sich leicht durch andere Moleküle wie Kohlenmonoxid verdrängen lassen sollte. Acetylenverbindungen wie Acetylen selbst und 2-Butin sind jedoch an Nickel(111)-Flächen (als Beispiel für eine gut untersuchte Metalloberfläche) sehr fest gebunden^[39] und können nicht durch andere Moleküle von der Nickeloberfläche verdrängt werden^[39].

Wenn sich jedoch zwei oder mehr benachbarte Metallatome beteiligen können, ist eine alternative Art der Bindung des Acetylen denkbar. Bei einer signifikanten Umhybridisierung der Kohlenstoffatome könnten sich σ -Kohlenstoff-Metall-Bindungen bilden, und zwar wenigstens zwei pro Kohlenstoffatom (Abb. 13)^[51]. Diese Art der Bindung von Acetylenen ist in

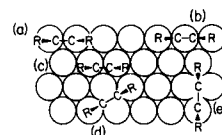


Abb. 13. Mögliche Orientierungen (a–e) eines Moleküls $\text{RC}\equiv\text{CR}$ auf der Oberfläche eines dicht gepackten Metalls ((111)-Fläche). Alle Orientierungen außer der einen, bei der das acetylenische Molekül über einem einzigen Metallatom zentriert ist, führen zu zwei oder mehr Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu den ungesättigten Kohlenstoffatomen.

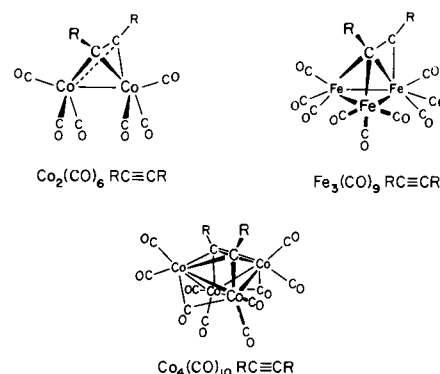


Abb. 14. Molekülstrukturen von Beispielen für drei Klassen der polynuclearen Acetylen-Metall-Komplexe (vgl. Diskussion in [51] und [52]). Die Bindungslängen $d_{\text{C}\equiv\text{C}}$ betragen für $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}\equiv\text{CR}$ 1,35 Å, für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{RC}\equiv\text{CR}$ 1,41 Å und für $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{RC}\equiv\text{CR}$ 1,44 Å (Mittelwerte).

der Koordinationschemie für zweikernige Metallkomplexe und Metallcluster gut belegt (Abb. 14)^[51, 52]. Recht ausgedehnte Untersuchungen dieser polynuclearen Acetylen-Metall-Komplexe haben gezeigt, daß das Acetylen fest gebunden ist und nicht leicht ausgetauscht werden kann; in einkernigen Acetylen-Metall-Komplexen sind Austauschreaktionen dagegen leicht durchführbar (Abb. 11)^[52]. Zum Beispiel wird Diphenylacetylen im Nickelcluster $\text{Ni}_4[\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$ bei 300 K erst innerhalb von Tagen gegen Di-*p*-tolylacetylen ausgetauscht. Bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2\text{C}_2\text{H}_2$ ist der Austausch überhaupt nur oberhalb 370 K bemerkbar^[52].

Wenn die Analogie zwischen Koordinations- und Oberflächenchemie gültig ist, wird ein ungesättigtes Molekül, dessen (ursprünglich) ungesättigte Atome durch σ -Bindungen mit benachbarten Metallatomen verbunden sind, nicht leicht durch ein anderes Molekül zu verdrängen sein – zumindest nicht bei 300 K. Die Aktivierungsenergie derartiger Verdrängungsprozesse kann groß sein; in einigen Fällen kann sie sogar größer als für alternative thermische Reaktionen des chemisorbierten Moleküls sein. Möglicherweise gelingt die Verdrängung leichter mit einem Molekül, dessen dissoziative Chemisorption die Oxidation der Oberfläche verstärkt und zugleich die Bindungsenergie des ursprünglich gebundenen Moleküls herabsetzt.

5.2. Unterklassen der assoziativen Chemisorption: Molekulare Umlagerung

Ein Molekül kann an einer Metalloberfläche ohne Fragmentierung (Dissoziation) chemisorbiert werden; es kann sich aber auch im Verlauf der Chemisorption umlagern. Zum Beispiel kann aus einem Allen, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$, bei der Chemisorption ein Acetylen, $\text{R}_3\text{CC}\equiv\text{CR}$, entstehen. Diese Möglichkeit läßt sich durch Untersuchung der Chemisorption der beiden Isomere prüfen. Wir haben mit dieser chemischen Sonde gezeigt, daß CH_3CN und CH_3NC als chemisch und physikalisch unterscheidbare Isomere an eine (111)-Fläche von Platin und Nickel chemisorbiert werden^[39].

Jede Isomerisierung, die auf Chemisorption beruht, wird durch Untersuchungen mit den betreffenden Isomeren und – falls erforderlich – durch Isotopenmarkierung erklärbar, die eine endgültige Charakterisierung durch die massenspektroskopische Analyse der gasförmigen Desorptionsprodukte einer Verdrängungsreaktion ermöglicht.

5.3. Eine Unterklasse der dissoziativen Chemisorption: Fragmentierung von Kohlenwasserstoffmolekülen

Die Leichtigkeit, mit der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen in organischen Molekülen gespalten werden können, ist das chemische Merkmal der Metalloberflächenchemie, das sie von der Koordinationschemie sowohl der mononuclearen als auch der polynuclearen Komplexe scharf unterscheidet. Die Dehydrierung organischer Moleküle an einer sauberen Metalloberfläche ist ein thermodynamisch und kinetisch günstiger Prozeß, und zwar besonders, wenn diese Reaktion in Ultrahochvakuumkammern durchgeführt wird. Dieser Reaktionstyp ist für die Chemisorption von Ethylen an Wolfram gut belegt, wo die Dehydrierung unterhalb 300 K abläuft. Dabei entsteht zuerst chemisorbiertes Acetylen (oder ein Iso-

mer), und anschließend bilden sich oberhalb 300 K chemisorbierte C_2 -(Kohlenstoff-)Spezies^[53].

Dieses potentiell komplexe Muster der Chemisorption von Kohlenwasserstoffen an Metalloberflächen ist besonders für die heterogene Katalyse von fundamentaler Bedeutung. Zum Beispiel kann Ethylen bei 25°C chemisorbiert werden, wobei 1. ein Komplex des Ethylenmoleküls, 2. eine Vinyl- $(\text{CH}=\text{CH}_2)$ und eine Metallhydrid-Oberflächenspezies, 3. ein Acetylenmolekül und zwei Metallhydrid-Oberflächenspezies, oder 4. eine Carben- oder Quasiallenspezies (CCH_2) und zwei Metallhydrid-Oberflächenspezies entstehen könnten. Ein Beispiel für die letzte Möglichkeit aus der Metallclusterchemie ist in Abbildung 15 dargestellt^[54]. Die dissoziative Chemisorption von Ethylen an einer Metalloberfläche ist ein relativ häufiges Oberflächenphänomen, aber die Natur der resultierenden chemisorbierten Kohlenwasserstoffe ist nicht bekannt.

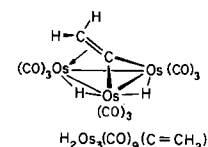


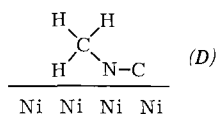
Abb. 15. Molekülstruktur des Produktes der Reaktion von Ethylen und $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [54].

Es gibt heute nur eine physikalische Methode, die eindeutig zwischen einer molekularen oder assoziativen und einer dissoziativen Chemisorption unterscheidet, bei der ein Molekülfragment oder ein neues Molekül dadurch entsteht, daß eine oder mehrere Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen pro Molekül gespalten werden. Diese Methode, die hochaufgelöste Energieverlustspektroskopie^[51], kann den Energieverlust unelastisch gestreuter Elektronen bei der Schwingungsanregung einer Metall-Wasserstoff-Bindung erkennen. Gegenwärtig ist dies noch keine Routinemethode, und sie kann bei allgemeinen chemischen Untersuchungen des chemisorbierten Zustandes nicht leicht angewendet werden. Nichtsdestoweniger könnten die vier bis sechs Instrumente, die es heute gibt oder die gerade gebaut werden, eine Anzahl wissenschaftlicher Schlüsselfragen in der Metalloberflächenchemie von Kohlenwasserstoffen beantworten helfen.

Wenn sich $\text{M}-\text{H}$ -Oberflächenspezies durch ein zweites Molekül in Form von Wasserstoffgas verdrängen ließen, dann verfügte die Oberflächenchemie über eine einfache chemische Diagnostik von sehr großer allgemeiner Bedeutung. Ein praktisches Problem bei der genauen Bestimmung der Wasserstoffdesorption durch eine Verdrängungsreaktion besteht darin, daß nach Einführung eines chemisorptionsfähigen Moleküls in die Vakuumkammer der Wasserstoffuntergrund momentan ansteigt. Das meiste davon hat aber typischerweise nichts mit der Desorption vom Metalleinkristall zu tun, sondern stammt von den Kammerwänden oder von einer kleinen Verstopfung der Ionenpumpe, die Wasserstoffgas buchstäblich in die Kammer zurückschleudert. Eine Isolierzelle und eine Kryopumpe können dieses Problem verkleinern; die eleganteste Lösung ist aber ein Verdrängungsexperiment mit Molekularstrahlen. Die Entwicklung einer solchen chemischen Sonde für diagnostische Zwecke ist ein wesentliches Ziel unserer Arbeiten.

Methylisocyanid wird auf einer Nickel(111)-Fläche stark chemisorbiert^[39]. Die Chemisorption beginnt wahrscheinlich

mit Bindungswechselwirkungen zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen des Isocyanids und mehreren Nickelatomen. Es gibt einen Präzedenzfall für eine derartige Bindungswechselwirkung in einem Nickelisocyanidcluster, $\text{Ni}_4[\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_7$ ^[55]. Bei der Chemisorption ist die C—N-Achse demnach mehr oder weniger parallel zur Nickeloberfläche wie in (D) angeordnet, so daß die Wasserstoffatome der Methylgruppe in die Nähe der Oberfläche gelangen. In der



Koordinationschemie kann diese Annäherung eines Wasserstoffliganden an ein koordinativ ungesättigtes Metallatom zu einer oxidativen Additionsreaktion der C—H-Bindung führen^[56, 57]. Daher sollte die oxidative Addition einer C—H-Bindung an ein benachbartes Nickelatom im Falle des Methylisocyanids ein relativ günstiger Prozeß sein.

CH_3NC wird irreversibel an Nickel chemisorbiert und läßt sich nicht durch andere Moleküle verdrängen. Wasserstoff wird bei schneller Aufheizung bei verschiedenen Temperaturen desorbiert. Die niedrigste liegt bei 380 K, der charakteristischen Desorptionstemperatur des Wasserstoffs^[39]. Wenn man den Kristall mit chemisorbiertem CH_3NC vor der Stoßdesorption auf ca. 350 K erwärmt, wird bei 380 K kein Wasserstoff desorbiert, wohl aber bei höheren Temperaturen^[39]. Diese thermischen Desorptionsversuche legen die Vermutung nahe, daß CH_3NC bei der Chemisorption eine weitere Reaktion eingeht, nämlich eine Dehydrierung – entweder bei 300 K oder etwas darüber. Dehydrierungsreaktionen von Liganden sind in der Koordinationschemie nicht so verbreitet wie an Metalloberflächen, allerdings für koordinativ ungesättigte Komplexe niedervalenter Metalle gut belegt, in denen der Wasserstoffligand sich dicht neben einem Metallatom befindet^[56, 57]. Abbildung 16 zeigt Beispiele.

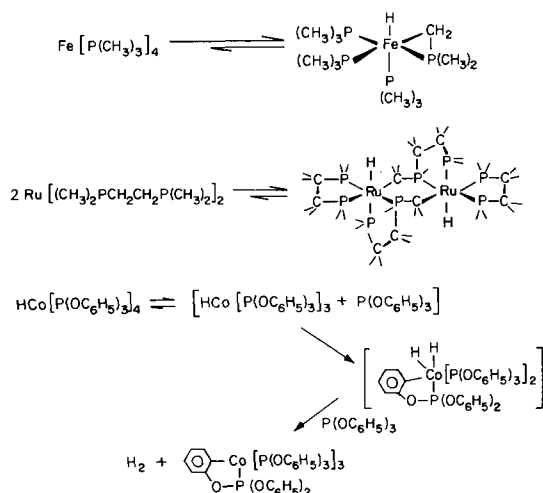


Abb. 16. Beispiele molekularer Metallkomplexe, bei denen eine C—H-Bindung intramolekular an das Metallzentrum addiert worden ist, wobei eine Metall-Kohlenstoff- und eine Metall-Wasserstoff-Bindung entstehen. (Vollständigere Diskussion siehe Parshall [56] und Webster [57].)

Jede Chemisorption eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffderivats, bei der sich Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen der Oberfläche eines Metalls nähern, kann von einer Spaltung dieser Bindungen begleitet sein. Im Falle

der Chemisorption von Acetonitril an Nickel sichert die senkrechte Anordnung des Nitrils den Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen der Methylgruppe einen genügend großen Abstand von der Oberfläche der Nickelatome, so daß eine Spaltung dieser Bindungen bei der Chemisorption bei 300 K nicht nachweisbar ist. Olefine und Acetylene sollten andererseits am Anfang mehr oder weniger parallel zur Metalloberfläche chemisorbiert werden, so daß die Atome an der Mehrfachbindung in die Nähe der Metalloberfläche gerichtet sind. In diesen Fällen ist die Spaltung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen bei Raumtemperatur oder etwas darüber ein unwahrscheinlicher Prozeß – zumindest für die reaktiveren Metalle. Aromatische Kohlenwasserstoffe sollten sich ähnlich verhalten. LEED-Daten für an Platin chemisorbiertes Benzol liegen zwar vor, doch sind die Intensitäten nicht analysiert worden^[58]. Die Größe der Elementarzelle läßt mehrere Modelle zu. Ein Modell enthält ein gebundenes Dehydrobenzol, das durch Dehydrierung gebildet wurde. Diese Dehydrobenzol-Spezies könnte durch zwei σ -Pt—C-Bindungen an die Platinoberfläche gebunden sein und außerdem, wenn der Ring zur Metallfläche geneigt ist, durch eine π -Bindung mit zusätzlichen Orbitalen der Metalloberfläche. Interessanterweise gibt es dafür ein Beispiel in der Chemie der molekularen Cluster. Benzol reagiert mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ bei ca. 473 K zu einem Dehydrobenzolkomplex, der wahrscheinlich die in Abbildung 17 gezeigte Struktur hat^[59].

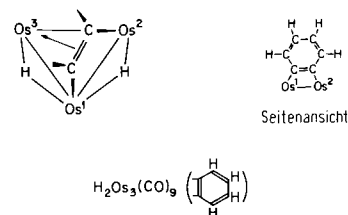


Abb. 17. Strukturvorschlag für das Reaktionsprodukt aus $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und Benzol [59]. Eine Röntgen-Strukturanalyse steht noch aus. Die genaue Bestimmung der C—C-Bindungslängen im Sechsring könnte ebenfalls dazu beitragen, die Natur der Bindungen zwischen den Ringkohlenstoffatomen und den Osmiumatomen zu beschreiben.

Eine interessante chemische Möglichkeit zur Modifizierung der dissoziativen (C—H-Bindungsspaltung) Chemisorption eines Olefins, Acetylens oder aromatischen Kohlenwasserstoffs würde darin bestehen, die Metalloberfläche vor der Chemisorption des Kohlenwasserstoffs mit Wasserstoff zu sättigen. Dies könnte die Spaltung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen im gebundenen Kohlenwasserstoff inhibieren oder sogar vollständig blockieren.

6. Ein Modell für die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen in Kohlenwasserstoffen

Die Schwächung der C—H-Bindungen in an Metalloberflächen chemisorbierten Kohlenwasserstoffen ist ein typisches Merkmal der Oberflächenchemie; der H/D-Austausch in $\text{C}_x\text{H}_y/\text{C}_x\text{D}_y$ - oder $\text{C}_x\text{H}_y/\text{D}_2$ -Gemischen ist im allgemeinen leicht durchführbar. Shapley et al.^[60] haben vor kurzem gezeigt, daß sich ein Gleichgewicht zwischen dem Methylderivat eines Osmiumclusters mit dem entsprechenden Methylen-Hydrid-Cluster (Abb. 18) leicht einstellt. Diese Entdeckung der Metallclusterchemie kann als Modell für die nahezu durchgän-

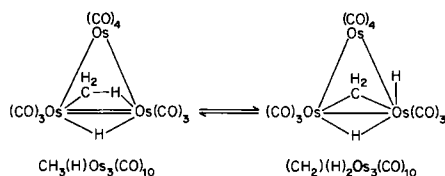


Abb. 18. Die Strukturen [60] der Spezies $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}_4$ [60], die sich in Lösung im Gleichgewicht befinden. Die Methylenstruktur ist durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an diesem Isomer gesichert. Die genaue Struktur des Methylderivats im festen Zustand muß noch bestimmt werden, doch weisen die spektroskopischen Daten darauf hin, daß die Methylgruppe sich in einer unsymmetrischen Brückenposition befindet.

gig beobachtete Labilität der C—H-Bindungen bei den chemisorbierten Kohlenwasserstoffen dienen.

7. Orientierungseffekte

Es liegt nahe, an der Hochvakuum-Einkristalloberflächen-Technik zu kritisieren, daß eine Einkristallfläche wohl kaum einen Metallfilm oder stark dispergierte Metallpartikel im chemischen Verhalten nachahmt. Dies sei zugegeben – aber die sorgfältige Erforschung der Chemie eines Metalls erfordert eine systematische Untersuchung der Chemie seiner wichtigsten Kristallflächen. Die Chemie verschiedener Kristallflächen kann sich erwiesenermaßen unterscheiden. Die Platin(110)-Fläche zum Beispiel chemisorbiert Dicyan reversibel und recht fest; dagegen tritt die (111)-Fläche nur in sehr geringem Ausmaß mit Dicyan in Wechselwirkung. Daher können die Details der Einkristallchemie im Prinzip die wesentlichen Bindungsdetails oder geometrischen Details des Chemisorptionsprozesses wiedergeben. Somorjai et al. (siehe [19]) haben Reaktivitätsunterschiede von Metalloberflächenatomen festgestellt, die sich in unterschiedlichen Umgebungen befinden, z. B. die Atome von Terrassen, Stufen und Ecken von Flächen mit hohen Millerschen Indizes, die realen Oberflächen näher kommen als es niedrig-indizierte „flache“ Kristallflächen tun.

Die Metall-Metall-Koordinationszahl für einzelne Oberflächenatome hängt von der Art der Kristallfläche ab. Auf der Terrasse (dem ebenen Teil) der (111)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Metalls beträgt die Koordinationszahl neun. Bei einer Stufe bzw. einer Ecke in dieser Terrasse hat das Metallatom die Koordinationszahl sieben bzw. sechs (Abb. 1). Adatome auf einer Terrasse haben die Koordinationszahlen 3, 4 und 5 für ein einzelnes, ein Paar bzw. eine Triade von

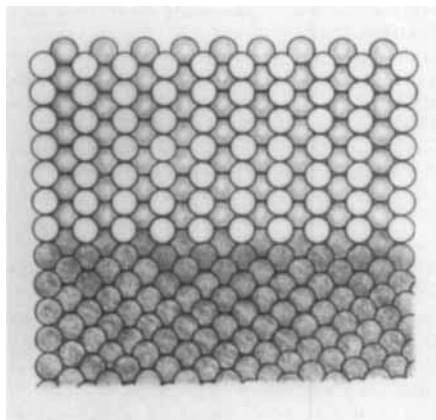


Abb. 19. (110)-Fläche einer kubisch-flächenzentrierten Struktur. Diese Darstellung wurde aus der einer (111)-Fläche erzeugt (schraffierter, unterer Teil). Man sieht deutlich den geordneten Charakter der (110)-Fläche. Sie besitzt eine relativ geringe thermodynamische Stabilität und bildet sich unter den Bedingungen eines Chemisorptionsprozesses häufig um.

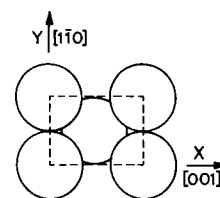


Abb. 20. Elementarzelle der (110)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls. Die Koordinationszahl der oberen vier Atome beträgt nur sieben, die des partiell bedeckten zentralen Metallatoms dagegen elf.

Adatomen. Eine (110)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Metalls sieht aus wie gerillt (Abb. 19 und 20); die hervortretenden Atome haben die Koordinationszahl sieben. In erster Näherung würden wir erwarten, daß die lagebedingte Reaktivität der Oberflächenmetallatome mit abnehmender Metall-Metall-Koordinationszahl scharf ansteigt, wie es für molekulare Koordinationsverbindungen beobachtet wird. Erste Untersuchungen von Somorjai sind in Einklang mit dieser Spekulation. Es wird sehr wichtig sein, diese Hypothese durch systematische chemische Untersuchungen zu testen.

Ich möchte mich sehr bei der Chemistry Faculty und der Hitchcock Foundation der University of California at Berkeley für ihre Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes in Berkeley im Frühjahr 1977 bedanken. Die hier beschriebenen eigenen Arbeiten wurden von der Energy Research and Development Agency großzügig unterstützt. Besonderen Dank schulde ich Professor Gabor Somorjai und Dr. John Hemminger für eine Einführung in die Oberflächenchemie. Viele der hier zitierten vorläufigen Ergebnisse, die durch chemischen Zugang zu Oberflächenproblemen gewonnen wurden, resultierten aus einer kollegialen Zusammenarbeit mit Professor Somorjai und Dr. Hemminger. Ich möchte ebenfalls die detaillierten und konstruktiven Diskussionsbeiträge meiner Kollegen an der Cornell University anerkennen, besonders die der Professoren John Blakely, Thor Rhodin und Robert Merrill. Für die Unterstützung meiner Forschung auf dem Gebiet der Koordinationschemie danke ich der National Science Foundation und dem Cornell Materials Science Center.

Eingegangen am 3. Januar 1978 [A 226]
Übersetzt von Prof. Dr. Karl Wieghardt, Hannover

- [1a] N. B. Hannay: Treatise on Solid State Chemistry. Surfaces I and II. Plenum Press, New York 1976, Vol. 6A und 6B.
- [1b] Siehe G. Ertl, Angew. Chem. 88, 423 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 391 (1976); G. A. Somorjai, ibid. 89, 94 (1977) bzw. 16, 92 (1977).
- [2] S. Y. Tong: 50th Anniversary Conference of the Discovery of Electron Diffraction. London, Sept. 1977, wird später vom Institute of Physics (England) veröffentlicht; P. J. Estrup, E. C. McRae, Surf. Sci. 25, 1 (1971); C. B. Duke, Adv. Chem. Phys. 27, 1 (1974); G. A. Somorjai, L. L. Kesmodel, MTP Int. Rev. Sci., Ser. 2, 7, 1 (1975); J. C. Buchholz, G. A. Somorjai, Acc. Chem. Res. 9, 333 (1976).
- [3] E. W. Plummer, T. Gustafsson, Science 198, 165 (1977), zit. Lit.; J. W. Davenport, Phys. Rev. Lett. 36, 945 (1976).
- [4] C. C. Chang, Surf. Sci. 25, 53 (1971); P. W. Palmberg in D. W. Shirley: Electron Spectroscopy. North Holland, Amsterdam 1972; E. H. Burhop: The Auger Effect and Other Radiationless Transitions. University Press, Cambridge (England) 1952.
- [5] H. Ibach, J. Vac. Sci. Technol. 9, 713 (1972); H. Ibach, H. Hobster, B. Sexton, Appl. Surf. Sci. 1, 1 (1977).
- [6] Nach Tong [2] sind dies: 1. Energieabhängigkeit der Elektronenstreuquerschnitte von Oberflächenatomen, 2. inter- und intraplanare Vielfachstreuung der Elektronen von Atomen nahe der Oberfläche, 3. unelastische Dämpfung des einfallenden Elektronenstrahls durch Oberflächenplasmonen oder durch Einteilchenanregung, 4. Elektronen-Phononen-Streuung, die über einen effektiven Debye-Waller-Faktor erfaßt werden kann, und 5. Streuung der Elektronen an der Potentialbarriere der Grenzfläche Vakuum-Festkörper.

- [7] Bei der abschließenden Analyse wird die experimentell erhaltene Kurve mit den theoretischen Kurven für postulierte Modelle visuell verglichen. Diese Analyse gibt für an Oberflächen chemisorbierte Atome leicht ein vollständiges Bild, wenn sie systematisch ausgeführt wird. Eine umfassende Analyse des chemisorbierten Zustandes eines Moleküls auf einer Oberfläche ist bestenfalls schwierig, weil ein Molekül unter Erhaltung seiner topologischen oder plastischen Eigenschaften, unter Umlagerung, unter Polymerisation oder unter Spaltung einer oder mehrerer Bindungen chemisorbiert werden kann. Wie in der Anfangszeit der Elektronenbeugung an gasförmigen Molekülen ist die chemische Intuition auch bei der Untersuchung von chemisorbierten Molekülen an Oberflächen von größter Bedeutung.
- [8] Eine umfassende Zusammenstellung von LEED-Untersuchungen stammt von Tong [2]. Die besonders bemerkenswerten Untersuchungen von an Metalloberflächen chemisorbierten Atomen, wie sie von T. N. Rhodin et al. (Cornell University) und von S. Andersson et al. (Chalmers Institute of Technology) initiiert wurden, induzierten die theoretische Entwicklung der Analyse von Duke, Pendry, Jepsen und Marcus; siehe Anwendung auf Übersichtsstrukturen von O-, S-, Se- und Te-Atomen auf Ni(100), Ni(111) und Ni(110); J. E. Demuth, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, Phys. Rev. Lett. 31, 540 (1973); 32, 1182 (1974).
- [9] L. L. Kesmodel, P. C. Stair, R. C. Baetzold, G. A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. 36, 1316 (1976).
- [10] J. P. Pendry, S. Andersson, noch unveröffentlicht.
- [11] LEED-Untersuchungen von Molekülen auf Metalloberflächen sollten auch mit streifendem Elektroneneinfall (als Ergänzung zum üblichen senkrechten Einfall) durchgeführt werden, damit Daten über die Orientierung der Moleküle erhalten werden.
- [12] J. E. Demuth, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, Phys. Rev. Lett. 31, 540 (1973).
- [13] E. W. Plummer et al., noch unveröffentlicht; zitiert nach [3], dort Fußnote 22; S. Y. Tong, C. H. Li, A. R. Lubensky, Phys. Rev. Lett. 39, 498 (1977).
- [14] C. L. Allyn, T. Gustafsson, E. W. Plummer, Chem. Phys. Lett. 47, 127 (1977).
- [15] Siehe Einführung von J. C. Bailar in A. E. Martell: Coordination Chemistry. Van Nostrand Reinhold, New York 1971, Vol. 1, S. ix.
- [16] I. I. Chernyav, Izv. Inst. Izuch. Platiny Drugikh Blagorod. Metal. Akad. Nauk SSSR (Ann. Inst. Platine, USSR) 6, 55 (1928).
- [17] Diese Technik der Oberflächenchemie wurde schon früher für Germaniumoberflächen angewendet: K. H. Maxwell, M. Green, J. Phys. Chem. Solids 14, 94 (1960).
- [18] Vor nicht allzu vielen Jahren war die Herstellung eines 10^{-10} Torr-Vakuums die Grundlage physikalischer Dissertationen; heute sind 10^{-10} bis 10^{-12} Torr routinemäßig zugänglich.
- [19] G. A. Somorjai, Acc. Chem. Res. 9, 248 (1976).
- [20] Die Alternative ist eine Reaktion mit Molekularstrahlen unter differentiellem Pumpen. Obwohl diese Alternative hohe Flußdichten ermöglicht, kann die Impulsübertragung die Interpretation der Daten komplizieren.
- [21] In einigen Fällen gibt es keine signifikanten, kinetischen oder thermodynamischen Unterschiede zwischen Reaktionen im Hochvakuum und Reaktionen unter Atmosphärendruck oder höheren Drücken. Die Reaktion $\text{CO} + \text{O}_2$ ist hierfür ein Beispiel (D. R. Monroe, PhD Thesis, University of California, Berkeley 1972). Bei anderen Reaktionen ändern sich die thermodynamischen Parameter stark mit dem Druck. Wesentlich ist jedoch, daß eine reine Metalloberfläche häufig nicht repräsentativ für einen sogenannten Metallkatalysator ist, bei dem Oxidphasen und Kohlenstoffüberschichtungen oft die dominierenden Oberflächenphasen sind.
- [22] In der Oberflächenchemie beziehen sich die Begriffe assoziativ oder dissoziativ ausdrücklich auf Chemisorptionsprozesse von Molekülen, die ohne Fragmentierung bzw. mit Fragmentierung eben dieses Moleküls ablaufen. In der Koordinationschemie haben die Begriffe der dissoziativen oder assoziativen Reaktion eine reaktionsmechanistische Bedeutung. Bei einer dissoziativen Reaktion läuft die Sequenz
- $$\text{ML}_x \rightleftharpoons \text{ML}_{x-1} + \text{L} \text{ und } \text{L}' + \text{ML}_{x-1} \rightleftharpoons \text{ML}_x - \text{L}'$$
- ab, bei einer assoziativen Reaktion die Sequenz
- $$\text{ML}_x + \text{L}' \rightleftharpoons \text{ML}_x \text{L}' \text{ und } \text{ML}_x \text{L}' \rightleftharpoons \text{ML}_{x-1} \text{L}' + \text{L}$$
- (siehe C. H. Langford, H. B. Gray: Ligand Substitution Processes. Benjamin, New York 1966, Kap. 1). Da Reaktionen von Molekülen mit Metalloberflächen fast immer assoziativ – im reaktionsmechanistischen Sinn – sein werden, wird jetzt die weniger bündige Terminologie der molekularen assoziativen und molekularen dissoziativen Chemisorption empfohlen, um jede Konfusion unter Wissenschaftlern verschiedener Disziplinen zu vermeiden.
- [23] In der Praxis werden Durchmesser und Dicke je nach Art der physikalischen und chemischen Untersuchungen beträchtlich variieren.
- [24] Der gewünschte Kristall kann aus einem größeren Kristall mit einem elektrischen Lichtbogen oder einer Diamantsäge herausgeschnitten oder auch nach Spezifizierung gekauft werden.
- [25] Bei sorgfältigem Arbeiten können 80–90 % erreicht werden.
- [26] Dies ist kein Standard- oder bevorzugtes Befestigungsverfahren, sondern lediglich ein Beispiel.
- [27] Der Metallkristall kann auch indirekt durch Elektronenbeschuß eines Metallschirms erhitzt werden (siehe Abb. 2).
- [28] Die vollständige Charakterisierung des Oberflächenzustandes ist in wissenschaftlichen Veröffentlichungen unerlässlich. Auch die Reinigungsverfahren sollten beschrieben werden, um ein besseres Verständnis der Befunde zu ermöglichen und um Neulingen den Einstieg zu erleichtern.
- [29] Die Versuchsanordnung mit streifendem Einfall besitzt den Vorteil größerer Empfindlichkeit. Mit dem zylindrischen Spiegelanalysator (Schlitzblendentyp) kann ein maximales Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erzielt werden. Mit dem zylindrischen Spiegelanalysator kann die Auger-Analyse in 10^{-2} Sekunden ausgeführt werden, während man mit dem verzögernden Gitteranalysator etwa eine Minute benötigt – mögliche Schäden der Oberflächenspezies durch den Elektronenstrahl lassen sich also minimieren. Diese Technik der Auger-Elektronenanalyse ist die Methode der Wahl, wenn Informationen über die Energieverteilung der Auger-Elektronen gewünscht werden.
- [30] Eine sorgfältige Analyse von Standardsubstanzen kann das Niveau der Auger-Analyse beträchtlich verbessern. Zusätzlich kann im Prinzip die Linienform der Auger-Signale strukturelle und elektronische Details des chemisorbierten Zustandes enthüllen. Sorgfältige vergleichende Untersuchungen der Spektren von Molekülen in der Gasphase mit ihren Spektren nach der Chemisorption an Oberflächen können Informationen über feinste Details des chemisorbierten Zustandes geben; siehe J. M. White, R. R. Rye, J. E. Houston, Chem. Phys. Lett. 46, 146 (1977).
- [31] Beim Beschuß mit Edelgasionen werden tatsächlich einige Ionen in oder nahe der Metalloberfläche eingebaut. Sie lassen sich durch Tempern des Metalls wieder entfernen.
- [32] Die Einführung des Gases durch eine Nadel oder eine Sinterglasplatte ist problematisch, wenn die Gasmoleküle gleichmäßig zur Metalloberfläche geführt werden sollen. Besser ist die Effusion eines Molekularstrahls.
- [33] Thermische Desorptionsversuche erfordern große experimentelle Sorgfalt, wenn quantitative Einzelheiten erfaßt werden sollen [34, 35].
- [34] T. N. Rhodin, D. L. Adams in N. B. Hannay: Treatise on Solid State Chemistry. Plenum Press, New York 1976, Vol. 6 A, S. 343.
- [35] L. A. Petermann, Prog. Surf. Sci. 3 (1972).
- [36] E. L. Muetterties, J. C. Hemminger, G. A. Somorjai, Inorg. Chem. 16, 3381 (1977).
- [37] G. Apai, P. S. Wehner, R. S. Williams, I. Stöhr, D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 37, 1497 (1976).
- [38] B. N. Storhoff, H. C. Lewis, Jr., Coord. Chem. Rev. 23, 1 (1977).
- [39] G. A. Somorjai, J. C. Hemminger, E. L. Muetterties, noch unveröffentlicht.
- [40] Diskussion siehe J. A. Connor, Top. Curr. Chem. 71, 99 (1977).
- [41] M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. 18, C 71 (1951); J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939.
- [42] Die Streitfrage nach dem elektronischen Charakter der Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung ist für Deutungsversuche immer noch offen. Es ist eine kovalente – keine ionische Bindung. Die Polarität dieser Bindung wird wohl am besten [43] durch $\text{M}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ repräsentiert. Die Arbeit von P. W. Selwood, J. Catal. 42, 148 (1976), stützt diese Ansicht für H an Nickeloberflächen.
- [43] Diskussion der M–H-Bindung in Übergangsmetallkomplexen siehe J. P. Jesson in E. L. Muetterties: Transition Metal Hydrides. Marcel Dekker, New York 1972, Kap. 3.
- [44] P. Meakin, J. P. Jesson, C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 94, 3240 (1972).
- [45] E. L. Muetterties, H. Choi, unveröffentlichte Daten.
- [46] B. J. Argento, P. Fitton, J. E. McKeon, E. A. Rick, Chem. Commun. 1969, 1427.
- [47] Dieses Problem kann durch die Versuchsanordnung mit der Isolierzelle verkleinert werden (Abb. 4).
- [48] Die Polymerisation von Ethylen an einem niedervalenten Titan- oder Vanadiumzentrum an einer festen Oberfläche erfolgt durch Ethylen-Insertion in eine bestehende Titan-Kohlenstoff- bzw. Vanadium-Kohlenstoff-Bindung. Das Ende und die Mitte der wachsenden Kohlenwasserstoffkette sind dabei nicht an die Oberfläche gebunden. Eine Polymerisation von Dicyan auf Platin, eine thermisch reversible Chemisorption, ist vorgeschlagen worden; siehe F. P. Netzer, Surf. Sci. 52, 709 (1975); 61, 343 (1976); M. E. Bridge, R. A. Marbrow, R. M. Lambert, ibid. 57, 415 (1976).
- [49] P. W. Jolly, G. Wilke in: The Organic Chemistry of Nickel. Academic Press, New York 1975, Vol. II, S. 134–135 und zit. Lit.
- [50] Das Gebiet der mononuclearen Acetylen-Metall-Komplexe ist vom strukturellen Standpunkt in folgender Übersicht erfaßt: S. Ittel, J. A. Ibers, Adv. Organomet. Chem. 14, 33 (1976).
- [51] E. L. Muetterties, Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 451 (1976).
- [52] E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 100, 2090 (1978), zit. Lit.
- [53] E. W. Plummer in R. Gomer: Topics in Applied Physics. New York 1975, Vol. 4, S. 200ff.; C. M. Comrie, W. H. Weinberg, J. Chem. Phys. 64, 250 (1976).

- [54] A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill, A. J. Canty, B. F. G. Johnson, W. Jackson, J. Lewis, T. W. Matheson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 807; A. J. Deeming, M. Underhill, J. Organomet. Chem. 42, C60 (1972); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 277.
 [55] V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 97, 2571 (1975).
 [56] G. W. Parshall, Acc. Chem. Res. 3, 139 (1970); 8, 113 (1975).

- [57] D. E. Webster, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).
 [58] P. C. Stair, G. A. Somorjai, noch unveröffentlicht.
 [59] A. J. Deeming, M. Underhill, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1415; J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, J. Organomet. Chem. 97, C 16 (1975).
 [60] R. B. Calvert, J. R. Shapley, J. Am. Chem. Soc. 99, 5225 (1977).

Spirokonjugation

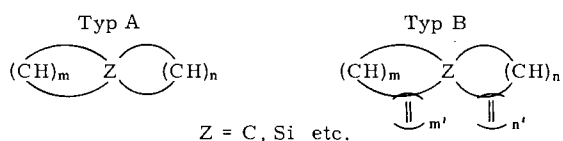
Von Heinz Dürr und Rolf Gleiter^[*]

Professor Georg Wittig gewidmet

Spiroverbindungen mit senkrecht zueinander angeordneten π -Elektronensystemen („Spiro-polyene“) weisen eine neue Art der Homokonjugation auf, die als Spirokonjugation bezeichnet wird. Spiro-polyene sind z. B. durch Cycloaddition, durch Eliminierung von Distickstoff aus 1,2-Diazaspiro-polyenen und durch Cyclisierung von Carbeniumionen oder Carbanionen gut zugänglich. Die Größe des Effektes, den die Spirokonjugation bewirkt, wird durch Modellrechnungen abgeschätzt. Der Nachweis gelingt u. a. durch Vergleich der Elektronen- und Photoelektronenspektren von Spiro-polyenen und analogen Verbindungen, die nicht die Möglichkeit zu dieser Wechselwirkung haben.

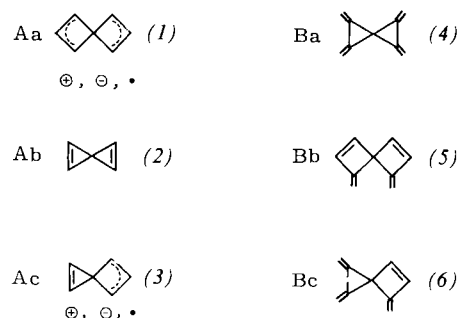
1. Einleitung

Die Verknüpfung zweier cyclischer Systeme über ein Zentralatom Z (Z = C, Si usw.) ergibt Spiroverbindungen. Enthalten beide Ringe π -Elektronensysteme, so bezeichnen wir die Verbindungen, um die komplexe systematische Nomenklatur zu vermeiden, als *Spiro-polyene* oder *Spirene*. Spiro-polyene lassen sich im Prinzip in zwei große Gruppen, A und B, gliedern. In Spiro-polyenen vom Typ A liegen nur endocyclische Doppelbindungen vor, während Moleküle vom Typ B auch exocyclische Doppelbindungen aufweisen. Die CH-Gruppierungen können durch Heteroatome ersetzt sein.



Aa: m, n = ungerade (3, 5, 7) Ab: m, n = gerade (2, 4, 6) Ac: m = gerade (2, 4, 6, 8) n = ungerade (3, 5, 7)	B: m = gerade, n = gerade m' = gerade oder ungerade n' = gerade oder ungerade Ba: m = n = 0, m', n' = 2, 3, 4 Bb: m, n = 2, 4, 6, 8, m', n' = 1, 2, 3 Bc: m = 0, n = 2, 4, 6, m' = 2, 3, 4, n' = 1, 2, 3, 4
---	--

Spiro-polyene weisen infolge ihrer senkrecht zueinander angeordneten π -Elektronensysteme eine neue Art der Homokonjugation auf, die als *Spirokonjugation*^[1-5] bezeichnet worden ist.



Die Spirokonjugation sollte mit den bekannten physikalischen Meßmethoden nachweisbar sein und sich auch in der Reaktivität der Verbindungen spiegeln. Eine Ausnahme machen Verbindungen vom Typ Ac, da hier der Effekt nur an Ionen oder Radikalen beobachtbar ist.

Neben diesen theoretischen Aspekten haben Spiro-polyene technisches Interesse gefunden. Hetero-spirene vom Typ A sind photochrome Systeme, die eine reversible photochemische (oder auch säurekatalysierte) Ringöffnung eingehen können. Sie sind daher auf ihre Verwertbarkeit für die silberfreie Photographie sowie als Informationsspeicher in Daten-Display-Systemen untersucht worden^[6].

In der Natur sind Spiro-polyene bis jetzt nur in teilweise hydrierter Form gefunden worden; einige davon werden als Pharmaka verwendet (z. B. Griseofulvin)^[7].

In diesem Übersichtsaufsatz sind nur voll konjugierte Spiro-polyene vom Typ A und B berücksichtigt worden (Literatur über teilweise gesättigte Systeme siehe ^[8, 9]).

2. Synthesen von Spiro-polyenen

2.1. Cycloaddition

Spiroverbindungen können im Prinzip auf sehr einfache Weise synthetisiert werden. Als allgemeines Reaktionsprinzip

[*] Prof. Dr. H. Dürr
 Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
 D-6600 Saarbrücken
 Prof. Dr. R. Gleiter
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 D-6100 Darmstadt