

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. II. Röntgenographische Strukturanalyse von Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolframkatalysatoren.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Einleitung. In der ersten Veröffentlichung wurde vom Verfasser berichtet, dass Molybdän oder Wolfram auf den Nickelkatalysator für die Hydrierung starke Promotorwirkung aufweist, und zwar solche binären Katalysatoren, bei denen 15 Atome Molybdän oder 5 Atome Wolfram auf je 100 Atome Nickel kommen. Die grösste Aktivität und das grösste spezifische Gewicht der Katalysatoren fallen zusammen.

Das spezifische Gewicht des binären Katalysators steigt mit dem Zusatz des Promotors Molybdän oder Wolfram zum Nickelkatalysator, erreicht im oben genannten Verhältnis einen maximalen Wert und sinkt dann allmählich. Dies weist darauf hin, dass der Promotor bei seiner kleinen Konzentration nicht als ein blosses Gemisch seines Oxydes mit Nickel, sondern in einer der drei folgenden Formen vorliegt: 1) Bildung der neuen Verbindung, 2) Bildung der festen Lösung, 3) Teilweises Fortschreiten der Reduktion von Molybdändioxyd oder Wolframoxyd. Untersuchungen über den Einfluss des Promotors auf die Katalysatordichte sind sehr selten. Von Audibert und Raineau⁽¹⁾ stellten fest, dass die Dichte des aktiven Katalysators kleiner als die des passiven ist. Griffith und Hill⁽²⁾ berichten, dass die Katalysatordichte dann mit steigender Konzentration des Promotors wächst, wenn Siliziumdioxyd als Promotor bei der Zersetzungreaktion des Kohlenwasserstoffes (Hexan, Zyklohexan) zu dem Molybdänoxydkatalysator hinzugefügt wird, einen gewissen

(1) E. Audibert und A. Raineau, *Compt. rend.*, **197**(1933), 596.

(2) R. H. Griffith und S. G. Hill, *Proc. Roy. Soc., A* **148**(1935), 194.

grössten Wert erreicht, wobei der aktive Katalysator auch einen grössten Wert hat, und darauf nach und nach herabsinkt. In diesem Falle behaupten sie, dass Siliziumdioxyd in das Raumgitter eintritt. Die Katalysatordichte steht vermutlich in keinem direkten Zusammenhang mit der katalytischen Fähigkeit. Aber diese dürfte mit der Veränderung von Dichte, Farbe u.s.w. zusammenhängen, weil sie eine grundlegende Veränderung der Verbindung darstellt.

Betreffs der Beziehung zwischen der Aktivität des Mischkatalysators und dessen Kristallstruktur liegen bis jetzt zahlreiche Untersuchungen über verschiedene Reaktionen und verschiedene Katalysatoren vor. Die Versuchsergebnisse sind entsprechend der Art der Reaktion und des benutzten Katalysators abweichend und kompliziert. Von Long, Frazer und Ott⁽³⁾ wurde festgestellt, dass der Katalysator mit flächenzentriertem Würfelgitter bei der Hydrierungsreaktion des Benzols Aktivität besitzt, aber solcher mit körperzentriertem Würfelgitter fast keine Aktivität hat. Schenk und Wesselkock⁽⁴⁾ fanden, dass der Oxydierungskatalysator, welcher denselben Gittertyp und dieselbe Gitterkonstante wie das Ausgangsoxyd hat, d.h. ein solcher der mit dem Ausgangsoxyd Mischkristalle oder homogene Phasen bilden kann, Promotorwirkung aufweist. Schwab und seine Mitarbeiter,⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ die auf Grund von ihren Untersuchung über die Zersetzungreaktion des Stickoxyduls die Wirkungsfunktion und den Aufbau des Mischkatalysatoroxydes bestätigten, wiesen darauf hin, dass die Veränderung der Aktivität, teils durch die Bildung der aktiven Verbindung, teils durch die Bildung der passiven Verbindung oder durch die blosse Verhütung von Sintern hervorgerufen wird. An Molybdänoxyd-Siliziumdioxyd- und Zinkoxyd-Chromoxydkatalysatoren wudre von Griffith und Hill⁽⁹⁾ sowie Smith und Hawk⁽¹⁰⁾ festgestellt, dass die Veränderung in der Kristallstruktur unmerkbar ist, auch wenn die Aktivität des Katalysators sich stark verändern mag. Ausserdem wurde am Kupfer-Nickelkatalysator von Schwab u.s.w. gefunden, dass Kupfer und Nickel Mischkristalle bilden, wobei die hydrierende Fähigkeit für Zimtsäure sich mit der Veränderung seiner Gitterkonstante verändert.

Von den Untersuchungen über die Kristallstruktur von Nickel-Molybdän-Mischkatalysatoren werden nur die zwei folgenden erwähnt: Von Kingman und Rideal⁽¹¹⁾, die bei der Bildungsreaktion des Benzols durch die Reduktion von Phenol molybdähaltige Heteropolysäure als Katalysator zur Anwendung brachten, wurde gefunden, dass $R_n[Ni(MoO_4)_6]$ ($R=H, NH_4, K$ u.a.) von zahlreichen Katalysatoren auch Aktivität besitzt. Sie führten die Röntgenstrukturanalyse dieses Kataly-

(3) J. H. Long, J. C. W. Frazer und E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1934), 1101.

(4) Schenk und Wesselkock, *Z. anorg. Chem.*, **184**(1929), 39.

(5) G.-M. Schwab und H. Schultes, *Z. physik. Chem.*, B **25**(1934), 411.

(6) G.-M. Schwab und H. Schultes, *Z. angew. Chem.*, **45**(1932), 341.

(7) G.-M. Schwab und H. Schultes, *Z. physik. Chem.*, B **9**(1930), 265.

(8) G. Wagner, G.-M. Schwab und R. Staeger, *Z. physik. Chem.*, B **27**(1934), 439.

(9) R. H. Griffith und S. G. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, A **148**(1935), 194.

(10) D. F. Smith und C. O. Hawk, *J. Phys. Chem.*, **32**(1928), 415.

(11) F. E. T. Kingman und E. K. Rideal, *Nature*, **137**(1936), 529; *Trans. Faraday Soc.*, **33**(1937), 784.

sators durch, nach welcher nur die Linie vom Molybdändioxyd erscheint, aber keine Linie vom Nickel erkannt wird, was den ganz schwachen Linien vom Nickel oder der Bildung der festen Lösung von Molybdändioxyd mit Nickel zugeschrieben wird, und zogen die Schlussfolgerung, dass die daraus folgende Verzerrtheit des Raumgitters vermutlich in den Versuchsfehler einzuschliessen ist. Von Schwab und Nakamura,⁽¹²⁾ welche die Reaktionskinetik über die Hydrierung des Äthylens mit dem Nickel-Molybdän-Katalysator studierten, wurde auf Grund der Röntgenanalyse festgestellt, dass der Nickekatalysator, der durch das Mischen des Nickeloxides mit dem Molybdänoxyd hergestellt wurde, aus Molybdändioxyd und Nickel besteht, und ein Teil vom Zusatzmolybdän als Molybdänelement mit Nickel feste Lösung bildend vorliegt. Aus der Untersuchung über die Adsorptions- und Diffusionskinetik kamen sie im Gegensatz zu den vorerwähnten Ansichten von Kingman und Rideal zum Ergebnis, dass der nutzbare Katalysator unkristallisiertes Nickel ist und Molybdändioxyd als verdünnender Bestandteil vorhanden ist.

Die Untersuchung über die Kristallstruktur des Nickel-Wolfram-katalysators fehlt noch, soviel der Verfasser weiss.

Versuchsausführung und -ergebnisse.

A) Nickel-Molybdänkatalysator.

1) Herstellung der Probe. Die Mischkatalysatoren, bei welchen 5, 15, 25 und 100 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel auf ähnlichem Wege wie beim ersten Bericht hinzufügt wurden, und welche bei 450°C. durch Wasserstoff reduziert wurden, wurden nach der Abkühlung im Wasserstoffstrom in das vorher auf dem Wasserbad geschmolzene, Paraffin von der Firma Merck (Schmelzp. 46–48°C.) eingeworfen und befestigt. Das Paraffin wurde in etwa 1 mm. dicke Probestäbe geschnitten und für die Aufnahmeprobe benutzt. Zum Vergleich wurden Paraffin, Nickel- und Molybdänkatalysator im einzelnen in ähnlicher Weise aufgenommen.

2) Röntgenaufnahme. Es wurde die Röntgenaufnahme mit der Debye-Scherrer-Kamera von 55.5 mm. Durchmesser auf Kristallpulververfahren produziert. Als Antikathode der Röntgenröhre diente Eisen, so dass die Röntgenstrahlen K_{α_1} (1.93₂ Å)-, K_{α_2} (1.93₆ Å)- und K_{β} (1.75₃ Å)- Strahlung des Eisens sind, wobei K_{α_1} und K_{α_2} nach K_{α} (1.93₄ Å.) gerechnet wurden. Die Stromstärke beträgt 8 ma. bei 45 kv. und die Belichtungszeit 2.0–2.5 Stdn. Da das Röntgenbild infolge des dickeren Probestabs und anderer Ursachen nicht scharf war, wurde die Messung vom Braggschen Reflexionswinkel nicht genau durchgeführt.

3) Versuchsergebnisse. Es bedeuten: Ni-Mo(5), Ni-Mo(15), Ni-Mo(25) und Ni-Mo(100)=Zusatz von 5, 15, 25 und 100 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel. Abb. 1=Das zum Vergleich auf gewöhnliche Weise aufgenommene Molybdändioxyd als Normalprobe. Abb. 3=Probe von Molybdän selbst. Abb. 4=Probe vom Nickel selbst.

Abb. 1 und 3 sind ganz dieselben, da Molybdän selbst als Molybdändioxyd vorliegt. Die Beugungslinie wird mit steigendem Zusatz von

(12) G.-M. Schwab und H. Nakamura, *Z. physik. Chem.*, B 41 (1938), 189.

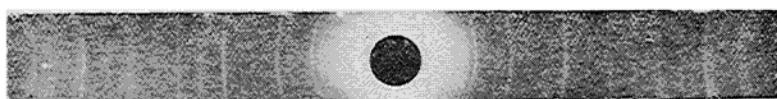
Abb. 1. MoO_3 (Normalprobe).

Abb. 2. Paraffin.



Abb. 3. Molybdänoxyd.

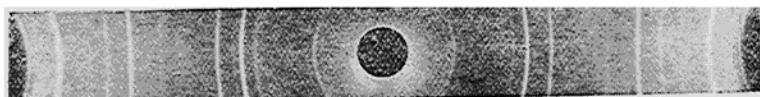


Abb. 4. Nickel.



Abb. 5. Ni-Mo (5).

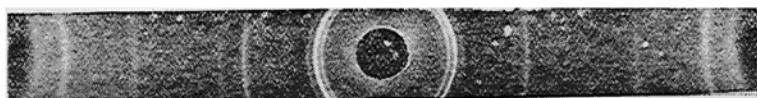


Abb. 6. Ni-Mo (15).

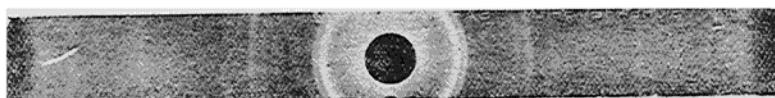


Abb. 7. Ni-Mo (25).



Abb. 8. Ni-Mo (100).

Molybdän verschoben. Daraus ergibt sich, dass Molybdän sich in Nickel löst und feste Lösungen bildet.

Die Auswertung der Aufnahme ergab in Tabelle 1 zusammengefasstes Ergebnis.

Tabelle 1.

Paraffin	Molybdānoxyd				Nickel				Ni-Mo (15)				Ni-Mo (25)			
	I.		2r		I.		2r		I.		2r		I.		2r	
	I.	2r	(h k l)	I.	I.	2r	(h k l)	I.	2r	I.	2r	I.	2r	I.	2r	I.
m. (β)	25.0	sch. (β)	24.0 (p)	sch. (β)	25.0 (p)	sch. (β)	24.8	m. (β)	24.8	m. (β)	25.0	sch. (β)	23.7			
s.st.	27.4	st.	26.6 (p)	st.	27.6 (p)	st.	27.5	st.	27.2	st.	26.4	st.	26.8			
st.	30.7	m.	29.6 (p)	sch.	30.4 (p)	m.	30.4	m.	30.2	m.	29.4	m.	29.9			
m.	51.2	st.	32.1	m. (β)	51.0 (11.1)	m. (β)	50.5	m.d. (β)	50.6	m.d. (β)	49.4	sch.d. (β)	49.9	sch.	32.5	
sch.	53.6	sch. (β)	41.6	s.sch.	53.8 (p)	s.sch.	53.6	s.sch.	53.6	m.	53.1		sch.	41.3		
s.st.	46.0	s.st.	56.4 (11.1)	s.st.	55.8	s.st.	55.8	s.sch. (β)	58.6	s.sch. (β)	59.7	st.d.	55.0	m.	46.3	
sch.	50.3	sch. (β)	59.2 (2.0.0)	st.	65.4	st.	64.8	m.	63.8	m.	64.3					
sch.	53.0	sch.	65.8 (2.0.0)	sch. (β)	87.8 (2.2.0)	sch. (β)	87.2	sch.d.	86.5		-	s.sch.	60.9			
sch.d. (β)	59.8	st.d.	67.2	st.	99.8 (2.2.0)	st.	93.0	st.d.	98.1	m.	97.2	m.d.	98.0	m.	67.4	
m.d.	76.2	sch. (β)	108.7 (3.1.1)	sch.	108.0	sch.d.	107.0							s.sch.	76.7	
st.	84.9	s.sch. (β)	116.1 (2.2.2)	s.sch.	115.6	st.d.	125.4	m.	125.3	m.d.	124.5			sch.	85.4	
sch.	86.3	s.st.	127.6 (3.1.1)	st.	126.9	m.d.	136.7	m.d.	137.6	m.d.	137.0					
sch.d.	94.0	m.	140.2 (2.2.2)	m.	-											
{ m.	102.7															
	104.7															
sch.	112.8													s.sch.	113.5	
sch.d.	122.3													m.d.	124.5	
st.	124.5															
sch.	135.5															
m.	138.0															
st.	141.3															

Anmerk. Hierin ist: 1) I.: Intensität der Beugungslinie; s.sch.: sehr schwach; sch.: schwach; m.: mittel; st.: stark; s.st.: sehr stark; d.: diffus. 2) 2r: Abstand der rechts und links gegenüberliegenden Linien in mm. 3) (h k l): Millerindizes, welche nur beim Nickel hinzugefügt wurden. Dies gilt auch für die feste Lösung. 4) p.: die mit Paraffin reflektierte Linie. (β): die mit Fe K_β reflektierte Linie. 5) An den Proben von Ni-Mo (100) wurden die Linien von Paraffin und der festen Lösung in erster Reihe, die Linie von Molybdāndioxyd in zweiter eingetragen.

Aus Tabelle 1 kann man die Gitterkonstante der festen Lösung wie in Tabelle 2 gezeigt berechnen.

Tabelle 2.

Gittertyp	Molybdän Atome/ 100 Nickel Atome	Gitter- konstante (A.)
Kubisch flächenzentr.	0	3.51
"	5	3.53
"	15	3.55
"	25	3.55
" + MoO ₃	100	3.54 ₅

B) Nickel-Wolframkatalysator.

1) Herstellung der Probe. Die Mischkatalysatoren, bei welchen 3, 5 und 10 Atome Wolfram zu je 100 Atomen Nickel auf ähnlichem Wege wie im ersten Bericht beschrieben hinzufügt wurden, und welche bei 450°C. durch Wasserstoff reduziert wurden, wurden wie oben beschrieben in das geschmolzene Paraffin eingeworfen und befestigt. Hiermit wurde die Aufnahmeprobe gemacht. Zum Vergleich wurde die Probe vom Wolframkatalysator selbst hergestellt.

2) Röntgenaufnahme. a) Wie erwähnt wurde die Kristallpulveraufnahme mit der Debye-Scherrerkamera von 55.5 mm. Durchmesser mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Eisens (K_{α} , K_{β}) hergestellt. b) Es wurde die Rückstrahlraufnahme mit derselben Debye-Scherrerkamera mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Kupfers ($K_{\alpha}=1.53\text{\AA}$, $K_{\beta}=1.38\text{\AA}$) hergestellt, um die Gitterkonstante genau zu messen und das Vegardsches Diagram zu finden.

3) Versuchsergebnisse. a) Röntgenbilder mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Eisens. Es bedeuten: Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10)=Zusatz von 3, 5 und 10 Atome Wolfram zu je 100 Atomen Nickel. Abb. 12=Probe von Wolfram selbst.

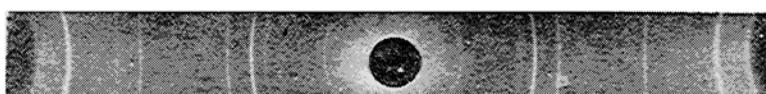


Abb. 9. Ni-W (3).



Abb. 10. Ni-W (5).

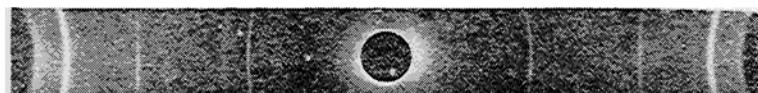


Abb. 11. Ni-W (10).



Abb. 12. Wolframoxyd.

Vergleicht man die Beugungsbilder von Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10), so lässt sich kein grosser Unterschied erkennen, jedoch sind die Linien von Ni-W(5) und Ni-W(10) breiter und unschärfer als die von Ni-W(3).

b) Röntgenbilder mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Kupfers sind in Abb. 13, 14 und 15 gezeigt.



Abb. 13. Ni-W (3).



Abb. 14. Ni-W (5).



Abb. 15. Ni-W (10).

Aus den Beugungslinien von (1 3 3) und (0 2 4), welche in der Nähe des Beugungswinkels von 73° und 78° erscheinen wurde die Gitterkonstante berechnet (Tabellen 3 und 4).

Tabelle 3.

	Ni-W (3)	Ni-W (5)	Ni-W (10)
(h k l)	I. 2r	I. 2r	I. 2r
(0 2 4)	m. 23.7	m. 23.7	m. 24.2
(1 3 3)	m. 34.1	m. 34.1	m. 34.7

Tabelle 4.

Gittertyp	Wolfram Atome/ 100 Nickel Atome	Gitter- konstante (A.)
Kubisch flächenzentr.	0	3.515
"	3	3.514
"	5	3.514
"	10	3.516

Der vorerwähnte Messwert nährt sich der Gitterkonstanten des Reinnickels $a=3.515 \text{ \AA}$. an.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

1) *Nickel-Molybdänkatalysator.* Die Tatsache, dass die Beugungslinie sich mit steigendem Zusatz von Molybdän verschiebt, weist darauf hin, dass Molybdän sich im Nickel löst und eine feste Lösung bildet. Nickel ist von flächenzentriert-kubischem Typ und sein Atomradius beträgt 1.24 \AA , aber Molybdän von körperzentriert-kubischem Typ und sein Atomradius 1.40 \AA . Löst sich deshalb Molybdän im Nickel auf, so lässt sich selbstverständlich vermuten, dass das Raumgitter sich ausdehnt. Das Rechnungsergebnis der Gitterkonstante zeigt, dass sie sich mit steigendem Zusatz von Molybdän erhöht, d.h. Molybdän sich im Nickel löst. Wie aus dem Vegardschen Diagramm, das die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Gitterkonstante darstellt, hervorgeht, liegt die Löslichkeitsgrenze der festen Lösung in der Nähe von Ni-Mo(15).

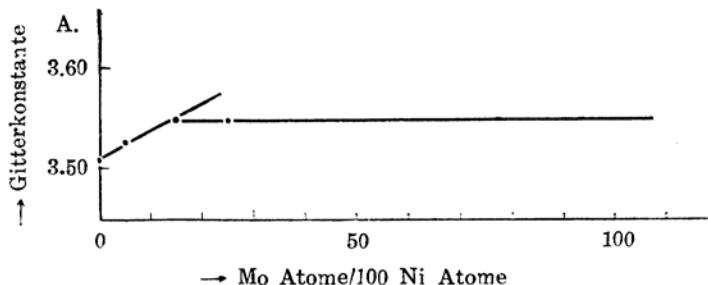


Abb. 16. Vegardsches Diagramm.

Ni-Mo(100) ist ein Gemisch der festen Ni-Lösung von Ni-Mo(15) mit Molybdändioxyd, wie dies aus der Abb. 16. zu ersehen ist. Ähnliches gilt vermutlich auch für Ni-Mo(25), wobei aber die Beugungslinie von Molybdändioxyd wegen seines geringen Gehaltes auf dem Film unbemerkbar seien könnte. Kurz, Molybdän bildet eine feste Ni-Lösung und liegt, über der Löslichkeitsgrenze (beim Zusatz von etwa 15 Atomen Molybdän zu 100 Atomen Nickel) als Molybdändioxyd vor. Der Mischkatalysator, welcher die Zusammensetzung dieser Löslichkeitsgrenze hat, besitzt die grösste hydrierende Fähigkeit für Benzol, d.h. die feste Lösung von Ni-Mo hat die Aktivität, aber MoO_2 ist als blosser, verdünnender Bestandteil vorhanden.

2) *Nickel-Wolframkatalysator.* Der Atomradius von Nickel beträgt 1.24 \AA , der von Wolfram 1.41 \AA . Löst sich deshalb Wolfram unter Bildung der festen Lösung in Nickel, so lässt sich natürlich vermuten, dass das Raumgitter sich ausdehnt. Aber nach dem Messergebnis der Gitterkonstante stimmen die Gitterkonstanten von Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10) mit der von Nickel überein. Dies schliesst aus, dass Wolfram als feste Lösung im Nickel vorhanden ist. Die Beugungsbilder mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Eisens von Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10) sind fast dieselben, aber die Linien von Ni-W(5) und

Ni-W(10) sind breiter und unschärfer als die Linie von Ni-W(3). Dies weist darauf hin, dass das Korn vom Nickel durch die Wirkung von Wolframoxyd verfeinert wurde. Deshalb erfährt die Katalysatorfläche eine Vergrösserung, was zur Ursache der steigenden Aktivität gehören dürfte. Über die Tatsache, dass Ni-W(5) das grösste, spezifische Gewicht hat, sollen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Zum Schluss möcht der Verfasser Herrn Dr. Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts für die Anregung und für die Erlaubnis der Veröffentlichung der Arbeit verbindlichst danken. Auch Herrn S. Morikawa, Mitglied unseres Laboratoriums sei für die Herstellung des Röntgenbildes und anderer Unterstützungen bei der Durchführung der Versuche bestens gedankt.

*Laboratorium der Shōwa-Stahlwerke A.G. Anzan,
Abteilung für Physik und organische Chemie.*