

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 12

S. 2755–3108

GEORG-MARIA SCHWAB, CHRISTINE NISSL-FLECHTNER
und HELMUT KNÖZINGER¹⁾

Anomale katalytische Wirkung halbleitender Oxyde

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 20. Mai 1960)

Herrn Prof. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Dehydrierung von Äthanol an Zinkoxyd und die Zersetzung von Distickstoffmonoxyd an Titandioxyd zeigen beide insofern eine Anomalie, als in Dotierungsreihen einsinnig veränderter Elektronendichte des Katalysators die Aktivierungsenergie Extrema aufweist. Dies kann natürlich durch einen Wechsel in dem geschwindigkeitsbestimmenden chemischen Reaktionsschritt ad hoc gedeutet werden, läßt sich jedoch in beiden Fällen auch auf eine Wirkung der Verarmung des Poreninnern an Reaktionsgut zurückführen.

In neuerer Zeit ist an vielen Beispielen gezeigt worden, daß die Konzentration quasifreier Elektronen oder positiver Defekt-Elektronen in halbleitenden Katalysatoren einen Einfluß auf die Aktivierungsenergie katalytischer Reaktionen an diesen ausübt in dem Sinne, daß Akzeptorreaktionen (bei denen der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes unter Elektronenaufnahme aus dem Katalysator entsteht) durch Vermehrung der Elektronen oder Verminderung der Defekt-Elektronen begünstigt werden, Donatorreaktionen aber durch die umgekehrte Veränderung; dabei erfolgt die Veränderung durch Dotierung mit Elementen oder Ionen abweichender Wertigkeit²⁾. Wir haben nun in zwei Fällen Abweichungen von dieser Regel angetroffen, über die hier berichtet wird und deren Deutung versucht werden soll.

¹⁾ Diplomarbb. Univ. München 1957 und 1959; vorgetragen auf dem XVII. IUPAC-Kongreß, München 1959.

²⁾ G.-M. SCHWAB, Trans. Faraday Soc. **42**, 689 [1946]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 274 [1949]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 772 [1956]; Discuss. Faraday Soc. **8**, 166 [1950]; Adv. Cat. **2**, 251 [1950]; Chimica [Milano] **6**, 247 [1952]; Angew. Chem. **67**, 433 [1955]; **71**, 101 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Dehydrierung von Äthanol (C. N.-F.)

Man weiß seit SABATIER³⁾, daß Äthanol von Zinkoxyd im Sinne der Gleichung

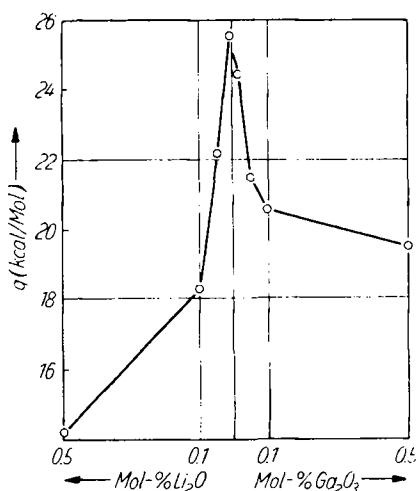


dehydriert wird. Andererseits ist Zinkoxyd ein gut untersuchter und systematischer Dotierung zugänglicher Halbleiter⁴⁾ vom n-Typ. Zusatz von Li_2O vermindert, Zusatz von Ga_2O_3 erhöht die Elektronenkonzentration.

Wir nahmen die Untersuchung in dem differentiellen Umlaufreaktor nach G.-M. SCHWAB und N. THEOPHILIDES⁵⁾ vor, der die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar als Störungsgeschwindigkeit des gasförmigen Produktes anzeigt. Das Produkt war H_2 , nachdem der Acetaldehyd, durch Temperierung des Rückflusses auf 31° an der Rückkehr in den Substratvorrat verhindert, bei -70° ausgefroren worden war.

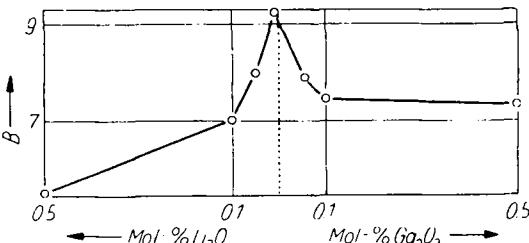
Kleine Mengen Äthylen, aus der Nebenreaktion der Wasserabspaltung stammend, überschritten nach gaschromatographischem Befund nie 10% und wurden durch Absorption in wässriger KBr/Br_2 -Lösung entfernt. Der Wasserstoff wurde dann vor Eintritt in den Strömungsmesser von Bromdämpfen durch Ausfrieren befreit. Die Katalysatoren waren gepreßte Pastillen aus ZnO p. a. Die Dotierungen erfolgten durch Zusatz von Li_2CO_3 bzw. Ga_2O_3 , Mischen in der Kugelmühle, Tablettieren und Erhitzen auf 800°C. Die Meßtemperaturen lagen zwischen 400 und 500°C.

Die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten gehorchten nach Berücksichtigung zeitlicher Änderungen an allen Katalysatoren gut dem Gesetz von ARRHENIUS. Abbild. 1 gibt die Aktivierungsenergien als Funktion der zugesetzten



Abbild. 1. Aktivierungsenergien der Äthanol-Dehydrierung an dotierten Zinkoxyden

Dotierungen in Mol-% wieder, und es ist deutlich zu sehen, daß beide Zusätze die Aktivierungsenergie erniedrigen. Abbild. 2 zeigt, daß die Häufigkeitsfaktoren, logarithmisch



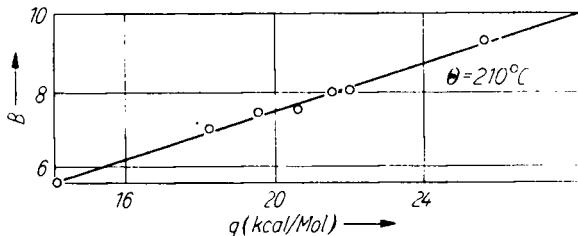
Abbild. 2
Häufigkeitsfaktoren der Äthanol-Dehydrierung an dotierten Zinkoxyden

3) P. SABATIER, Katalyse in der organischen Chemie, Akad. Verlagsges. mbH Leipzig 1927.

4) C. WAGNER, Journ. Chem. Phys. **18**, 62 [1950]; K. HAUFFE und A. L. VIERK, Z. physik. Chem. **196**, 160 [1951].

5) J. physic. Chem. **50**, 427 [1946].

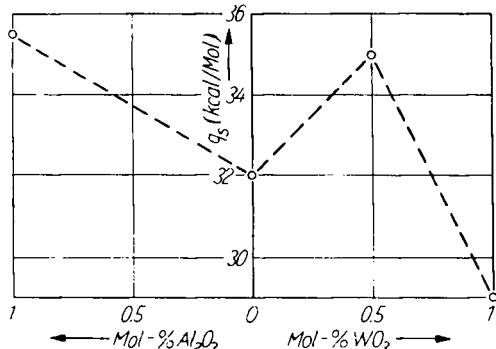
aufgetragen, denselben Gang zeigen. Nach Abbild. 3 ist der Zusammenhang beider Größen linear, die Θ -Regel (Kompensationseffekt)⁶⁾ also erfüllt.



Abbild. 3. Theta-Regel bei der Äthanol-Dehydrierung an dotierten Zinkoxyden

II. Spaltung von Distickstoffmonoxid (H. K.)

Nachdem für diese Reaktion statische Anordnungen nicht den genügenden Konzentrationsausgleich durch Diffusion gewährleistet hatten, wurde eine quasi-statische Umlaufapparatur nach Art der von G.-M. SCHWAB und H. ZORN⁷⁾ bzw. G.-M. SCHWAB und K. GOSSNER⁸⁾ beschriebenen benutzt. Als Katalysatoren dienten hier TiO_2 -Präparate, die in der



Abbild. 4. Effektive Aktivierungsenergien der Distickstoffmonoxid-Spaltung an dotierten Titandioxiden

oben beschriebenen Weise mit Al_2O_3 bzw. WO_3 dotiert waren. Nach HAUFFE und Mitarbeitern⁹⁾ wird dadurch die auf Sauerstoffionen-Leerstellen beruhende n-Leitung vermindert bzw. erhöht. Als Manometerflüssigkeit diente Di-n-butylphthalat, die Versuchsdrücke lagen zwischen 8 und 20 Torr. Die Reaktion begann um $600^\circ C$ und wurde bis $700^\circ C$ verfolgt. Sie ließ sich im Einzelversuch stets durch eine erste Ordnung wiedergeben. Die Konstanten für einen gegebenen Anfangsdruck folgten wieder der Arrheniusschen Gleichung für alle Katalysatoren.

Abbild. 4 gibt die so gefundenen Aktivierungsenergien bei 15 Torr als Funktion der Dottierungen in Atom-% wieder. Der Verlauf ist recht unerwartet. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob nicht ein Teil der Werte für die effektive Aktivierungsenergie durch Porenver-

⁶⁾ G.-M. SCHWAB, XI. Internat. Congr. Chem., London 1947; E. CREMER, Adv. Cat. 7, 75 [1955].

⁷⁾ Z. physik. Chem. B 32, 169 [1936]. ⁸⁾ Z. physik. Chem. N. F. 16, 39 [1958].

⁹⁾ K. HAUFFE, H. GRUNEWALD und R. TRÄNCKLER-GRESE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 937 [1952].

mung verfälscht wurde, also durch bei steigender Temperatur abnehmende Eindringtiefe der Reaktion in die Tiefe der Poren wegen zu langsamer Diffusion.

In diesem Fall würde die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} aus der wahren k durch Multiplikation mit einem Nutzungsgrad η hervorgehen¹⁰⁾:

$$k_{\text{eff}} = \eta \cdot k ,$$

wobei bei starker Konzentrationsverarmung in den Poren gilt:

$$\eta \sim \sqrt{D/k} \quad (1)$$

und somit, da der Diffusionskoeffizient D vom Druck p im KNUDSEN-Gebiet unabhängig ist:

$$\eta \sim \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (2)$$

und

$$k_{\text{eff}} \sim \sqrt{k} . \quad (3)$$

Das Vorliegen eines solchen Effektes lässt sich durch Messung der Temperaturabhängigkeit über breite Intervalle prüfen. Wenn nämlich

$$\frac{-d \ln k}{d(1/T)} = q_0/R , \quad (4)$$

dann muß gelten:

$$\frac{-d \ln k_{\text{eff}}}{d(1/T)} = q_{\text{eff}}/R = \frac{1}{2} q_0/R . \quad (5)$$

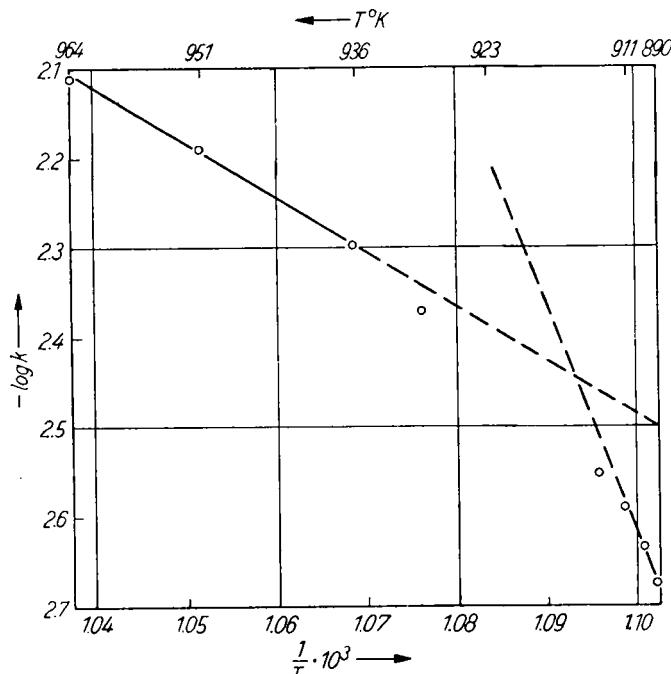


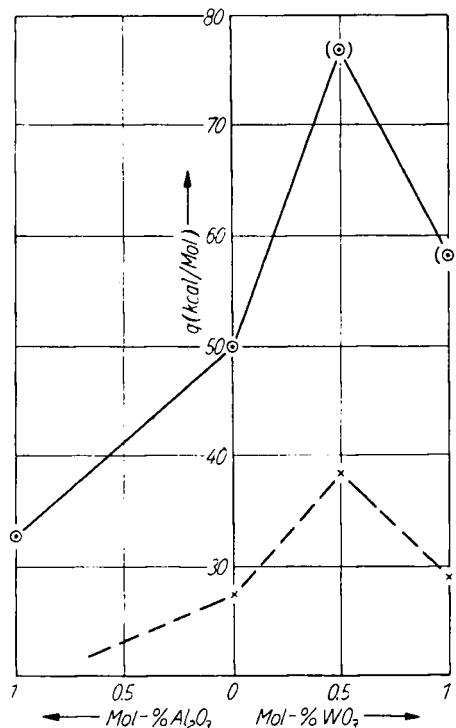
Abbildung 5. Distickstoffmonoxydspaltung an undotiertem Titandioxyd bei 100 Torr

¹⁰⁾ s. z. B. A. WHEELER, Adv. Cat. 3, 249 [1951].

Man muß dann erwarten, daß man bei hohen Temperaturen aus dem Bereich, wo die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, in den Bereich kommt, wo die Porendiffusion die Geschwindigkeit bestimmt, und dort sollte nur noch die Hälfte der Tiefstemperatur-Aktivierungsenergie gemessen werden. Zur Prüfung wurde über breitere Temperaturbereiche bei 100 Torr Anfangsdruck gemessen. In der Tat konnten an undotiertem TiO_2 die beiden Äste entsprechend Gl. (4) und (5) aufgefunden werden, wie Abbild. 5 zeigt.

An der mit 1 Mol-% Al_2O_3 dotierten Probe konnte von der Temperatur überhaupt beginnender Reaktion an bis 700°C nur ein Ast gemessen werden, dessen Aktivierungsenergie von 33 kcal/Mol demnach den Steilast (Gl. 4) darstellen muß. Umgekehrt wurde bei Dotierung mit 0.5 Mol-% WO_3 nur der flache Ast mit einem Ansatz zum Steilerwerden bei tieferer Temperatur gefunden; bei 1 Mol-% WO_3 befand man sich gerade im Übergangsbogen. Die so gefundenen normalen Aktivierungsenergien im reaktionsbestimmten Bereich und effektiven Aktivierungsenergien im diffusionsbestimmten Bereich gibt die folgende Tab.:

Katalysator	q_0 (kcal/Mol)	q_{eff} (kcal/Mol)
$\text{TiO}_2 + 1 \text{ Mol-}\%$ Al_2O_3	33	—
TiO_2 rein	50	27.5
$\text{TiO}_2 + 0.5 \text{ Mol-}\%$ WO_3	(77) ber.	38.5
$\text{TiO}_2 + 1 \text{ Mol-}\%$ WO_3	(58) ber.	29 (bei 15 Torr)



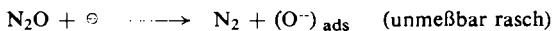
Abbild. 6. Normale \circ und effektive \times Aktivierungsenergien der Distickstoffmonoxydspaltung an dotierten Titandioxyden

Diese Werte sind in Abbild. 6 eingezzeichnet, ausgezogen die normale, gestrichelt die effektive Aktivierungsenergie. Von 1 Mol-% Al_2O_3 bis 0.5 Mol-% WO_3 zeigt sich jetzt ein ein-

sinniges Ansteigen mit der n-Leitung oder mit der Elektronenkonzentration. Daß oberhalb von 0.5 Mol-% WO₃ die Werte wieder fallen, hängt offenbar mit einer entsprechenden Anomalie der Leitfähigkeit zusammen, die in demselben Konzentrationsbereich⁹⁾ ebenfalls plötzlich absinkt.

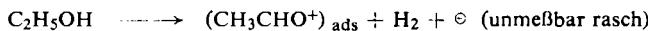
DISKUSSION

Die Befunde an der Dehydrierung des Äthanols mit Zinkoxyd und an der Spaltung des Distickstoffmonoxyds mit Titandioxyd haben das gemeinsame Kennzeichen, daß die Abhängigkeit von der Konzentration der quasi-freien Elektronen nicht einsinnig ist, sondern ein Maximum der Aktivierungsenergie beim undotierten Zinkoxyd bzw. schwachdotierten Titandioxyd aufweist. Links vom Maximum, also in Richtung fallender Elektronendichten in Abbild. 1 und 6 verhalten sich beide Reaktionen als Donatorreaktionen. Man wird dies von der Äthanolspaltung ohne weiteres erwarten¹¹⁾, von der Distickstoffmonoxydspaltung aber nur bei einem Mechanismus nach



Dieser Mechanismus würde eine Sauerstoffhemmung gewissen Umfangs erwarten lassen; unsere kinetischen Versuche sprachen jedenfalls nicht dagegen¹²⁾.

Rechts vom Maximum verhalten sich beide Reaktionen wie Akzeptorreaktionen. Im Fall der Äthanoldehydrierung könnte das einen Wechsel in der Geschwindigkeitsbestimmung bedeuten, etwa im Sinne einer Acetaldehydhemmung:



Das ist noch nicht untersucht worden; wir haben jedoch an dem anderen Beispiel das ursprüngliche Minimum beim undotierten Titandioxyd als scheinbar und nur durch die Porenverarmung im Al₂O₃-dotierten Präparat hervorgebracht erkannt; ähnlich kann man daran denken, daß auch bei der Äthanolspaltung am Zinkoxyd der Abfall der Aktivierungsenergie bei Ga₂O₃-Dotierung auf dieselbe Ursache zurückgeht; man weiß, daß Ga₂O₃-dotiertes ZnO weniger rasch sintert¹³⁾ und daher leichter feinporös sein kann.

Für die Distickstoffmonoxydspaltung haben wir schließlich versucht, die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten zu berechnen, die zu den beobachteten Porenverarmungseffekten führen müßten. Die Gleichungen dazu sind von WHEELER¹⁰⁾ angegeben worden. Wir kommen auf die Größenordnung 10⁻⁴ cm² sec⁻¹. Andererseits kann der mittlere Porenradius nach der BET-Methode der Stickstoffadsorption abgeschätzt werden. Die Sorptionshysterese führt hier auf Porenradien der Größenordnung 10 Å. Das ist weniger als die mittlere freie Weglänge bei unseren Drucken, so daß mit Knudsen-Diffusion gerechnet werden muß. Der formale effektive Dif-

¹¹⁾ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1228 [1943].

¹²⁾ Über die Wirkungslosigkeit zugesetzten Sauerstoffs s. G.-M. SCHWAB und B. EBERLE, Z. physik. Chem. B **19**, 102 [1932].

¹³⁾ G.-M. SCHWAB und M. RAU, Z. physik. Chem. N. F. **9**, 127 [1956].

fusionskoeffizient für diese engen Poren beträgt dann 10^{-3} bis $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, also gerade soviel, wie die beobachteten Porenverarmungen erfordern. Porenradien der selben Größenordnung wurden auch mit einer Tränkmethode (Benzol) gemessen.

Wesentlich an den Ergebnissen erscheint uns, daß bei Beurteilung von Dotierungs-effekten ein möglicher Wechsel der Geschwindigkeitsbestimmung beachtet werden muß, und zwar nicht nur hinsichtlich verschiedener Chemismen, sondern auch hinsichtlich der gehemmten Porendiffusion.

Herrn Dr. JOCHEN BLOCK haben wir für wissenschaftliche, der DEUTSCHEN FORSCHUNGS-GEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für materielle Hilfe bestens zu danken.

WALTER MAYER, ROLF FIKENTSCHER¹⁾, JOHANNES SCHMIDT²⁾
und OTTO TH. SCHMIDT

Über eine ungewöhnliche Spaltung von Diaryl-äthern

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 1. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet. O. Th. Schmidt

Dehydro-digallussäure (I) und Valoneasäure-dilacton (II) erleiden mit Alkalien eine Spaltung an der Diphenyläther-Brücke, die keine Hydrolyse ist. Anhand zahlreicher Modellsubstanzen wird festgestellt, daß diese neuartige Spaltung von Diphenyläthern offenbar an das Vorliegen von 3 vicinalen, freien Hydroxygruppen an einem der beiden Phenylreste gebunden ist. Die Spaltung ist eine innere Disproportionierung; als Mechanismus wird eine β -(oder vinyloge β)-Eliminierung diskutiert. — Sieben einseitig hydroxyl-substituierte Diphenyläther wurden neu dargestellt.

Sowohl die Dehydro-digallussäure³⁾ (I) als auch das Valoneasäure-dilacton⁴⁾ (II) werden von verdünnten, wäßrigen Alkalien in der Hitze an der Ätherbrücke gespalten. An definierten Spaltstücken liefert die Verbindung I nur Gallussäure (in nahezu 50-proz. Ausbeute), die Verbindung II nur Ellagsäure und Gallussäure (zusammen fast 50% des eingesetzten II). Wären diese Spaltungen Hydrolysen, so hätte in beiden Fällen 2.3.4.5-Tetrahydroxy-benzoësäure (III) entstehen müssen. Diese Säure war zur Zeit, als diese Beobachtungen gemacht wurden, noch nicht bekannt. W. MAYER und R. FIKENTSCHER⁵⁾ haben sie inzwischen dargestellt und näher unter-

¹⁾ Teil der Dissertation. Univ. Heidelberg 1956.

²⁾ Dissertation. Univ. Heidelberg 1958.

³⁾ W. MAYER, Liebigs Ann. Chem. **578**, 34 [1952].

⁴⁾ O. TH. SCHMIDT und E. KOMAREK, Liebigs Ann. Chem. **591**, 156 [1955].

⁵⁾ Chem. Ber. **89**, 511 [1956].