

## Oberflächenverbindungen von Übergangsmetallen, XVII<sup>1</sup>

### Sauerstoffempfindlichkeit koordinativ ungesättigter Oberflächenverbindungen

Surface Compounds of Transition Metals, XVII<sup>1</sup>

Oxygen Sensitivity of Coordinatively  
Unsaturated Surface Compounds

R. MOESELER, B. HORVATH, D. LINDENAU,  
E. G. HORVATH und H. L. KRAUSS

Institut für Anorganische Chemie  
der Freien Universität Berlin  
und Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung,  
Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. **31b**, 892-893 [1976]; eingegangen am 12. März 1976)

Oxygen Absorption, Surface Compounds,  
Transition Metals, Coordinative Unsaturations, Supports

The oxygen partial pressure above supported, coordinatively unsaturated Cr<sup>II</sup>, V<sup>III</sup>, Mo<sup>II</sup> and Mn<sup>II</sup> species was measured with a ZrO<sub>2</sub> cell. Within this series the pressure ranges from 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-11</sup> ppm O<sub>2</sub>, with the Mn<sup>II</sup>/SiO<sub>2</sub> systems exhibiting the lowest values of 10<sup>-10.8</sup> and 10<sup>-11.3</sup>. Other pertinent properties like chemiluminescence with O<sub>2</sub> and catalytic activity in ethylene polymerisation are also indicated.

The manganese(II) absorption masses are thus particularly suitable for removal of traces of oxygen from liquids and gases in general but especially from polymerizable olefins.

Koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindungen von Übergangsmetallen auf inerten oxidischen Trägern wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO finden großtechnische Anwendung als Katalysatoren für eine Reihe von chemischen Umsetzungen<sup>2</sup>, insbesondere bei der Polymerisation von Olefinen<sup>3</sup>.

Dabei kann die aktive Spezies *in situ* wie beim ursprünglichen PHILLIPS-Prozess<sup>4</sup>, durch einen Reduktionsschritt<sup>5,6</sup> oder durch direkte Dotierung mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallen niedriger Oxidationsstufe<sup>7,22</sup> erzeugt werden.

Die erstaunliche Reaktionsfähigkeit der Verbindungsklasse beruht auf dem Bestreben zur Auffüllung der Koordinationslücken durch  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Moleküle (Lewis-Basen)<sup>7-10</sup>. Besonders

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. HORVATH, Ass. Prof., Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33.

heftig verläuft die Umsetzung mit molekularem Sauerstoff: sie erfolgt mit der relativ größten Wärmetönung<sup>11</sup> und bei einigen Übergangsmetallen unter Lichtemission<sup>1,12</sup>. Das System Cr<sup>II</sup>/SiO<sub>2</sub> findet kommerzielle Anwendung als Sauerstoff-Absorber („Oxisorb“, Fa. Messer Griesheim<sup>13,14</sup>).

Bis heute existieren allerdings keine verlässlichen Daten über die Größe des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen, die mit einer solchen Oberflächenverbindung in Kontakt gebracht wurden. Meßergebnisse, die mittels Gaschromatographie ( $\leq 0,1$  ppm)<sup>15</sup>, Massenspektroskopie ( $\leq 0,01$  ppm)<sup>16</sup> und Widerstandsmessung an einem Kobaltoxidfaden ( $\leq 10^{-3}$  ppm)<sup>17</sup> erhalten wurden, sind durch die Nachweisgrenzen der Methoden gegeben. Eine exakte Bestimmung konnte von uns nunmehr unter Verwendung einer ZrO<sub>2</sub>-Zelle (Gerät „endOmess“, Fa. Friedrichsfeld GmbH) durchgeführt werden.

Stabilisiertes Zirkondioxid ist im Temperaturbereich von 600-1700 °C ausschließlich ein Sauerstoffionen-Leiter<sup>18</sup>. Trennt man zwei Räume (I, II) mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durch eine Wand aus hoch erhitztem ZrO<sub>2</sub>, so kann an den Phasengrenzen mit geeigneten Elektroden die NERNST-Spannung

$$U = (RT/4 F) (\ln p_{O_2}^I / p_{O_2}^{II})$$

abgegriffen werden. Die Methode läßt sich in einem Arbeitsbereich von einigen Atmosphären bis 10<sup>-23</sup> atm anwenden<sup>19</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde Sauerstoffhaltiges Argon als Testgas mit verschiedenen von uns hergestellten koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindungen umgesetzt und der O<sub>2</sub>-Restgasgehalt gemessen. Wie in der der Tabelle aufgeführt, werden dabei extrem niedrige Werte erreicht.

Besonders bemerkenswert ist die Kombination von höchster Sauerstoffempfindlichkeit einerseits und fehlender Polymerisationskatalyse andererseits beim System Mn<sup>II</sup>/SiO<sub>2</sub>. Dies ermöglicht die Reinigung von Gasen und Flüssigkeiten, insbesondere auch leicht polymerisierbarer Olefine, von Sauerstoffspuren schon bei Normaldruck und Raumtemperatur<sup>15,22,23</sup> bis zu einem Endgehalt, der von keinem der bisher gebräuchlichen Absorber erreicht wird.

### Experimentelles

Absorptionsmassen mit einem Metallgehalt von ca. 1% auf Silicagel „Merck“ 7733 wurden gemäß den in der Tabelle aufgeführten Literaturangaben hergestellt. Die Bestimmung der Oxydationsstufen erfolgte nach bekannten Analysenvorschriften. Alle Operationen wurden bei strengstem Sauerstoff-Ausschluß unter adäquat nachgereinigtem Argon durchgeführt.

Zur Bestimmung der O<sub>2</sub>-Restgasdrücke wurde Reinstargon (Fa. Linde, Höllriegelskreuth) mit O<sub>2</sub>-Gehalten von 50 ppm durch eine mit der jeweiligen Absorptionsmasse beschickte Säule (25 cm lang, 3 cm  $\varnothing$ ) geleitet. Alle Gasleitungen (Druck-

Tabelle. Darstellung und Eigenschaften von Oberflächenverbindungen.

Oberflächenverbindung	Dotierungsmethode	Nachbehandlung T/Gas/t [°C]	Farbumschlag bei Umsetzung mit O <sub>2</sub>	Chemilumineszenz	Äthylenpolymerisation	Sauerstoffdruck über der Absorptionsmasse —log (p[atm]) ppm	Literatur
Cr <sup>II</sup> /SiO <sub>2</sub> „Oxisorb“	CrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	500/O <sub>2</sub> /2h 500/CO/20'	blau → braun	orange	ja	12,1 10 <sup>-6,1</sup>	5, 6, 13, 14
Mo <sup>II</sup> /SiO <sub>2</sub>	Mo <sup>VI</sup> /H <sub>2</sub> O	20	grün → farblos	blau	?	14,2 10 <sup>-8,2</sup>	20
VIII/VSiO <sub>2</sub>	VV/H <sub>2</sub> O	800/O <sub>2</sub> /1h 600/CO/3h	violett → blau	grün	ja	14,3 10 <sup>-8,3</sup>	21
Cr <sup>II</sup> /SiO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	800/O <sub>2</sub> /3h 350/CO/20'	grün → braun	orange	ja	15,1 10 <sup>-9,1</sup>	11
Mn <sup>II</sup> /SiO <sub>2</sub>	Mn[N(Si <sub>2</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] (Pentan)	200/Ar/30'	beige → d'braun	—	nein	16,8 10 <sup>-10,8</sup>	22
Mn <sup>II</sup> /SiO <sub>2</sub>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	250/O <sub>2</sub> /20' 400/CO/30'	hellgrün → d'br.	—	nein	17,3 10 <sup>-11,3</sup>	15, 23

minderer → Reinigungssäule → „endOmess“-Gerät) wurden in V2A-Stahl (2 mm  $\varnothing$ ) ausgeführt. Als Referenzgas für die ZrO<sub>2</sub>-Zelle diente Luft (1 atm). Vor der Messung wurde die gesamte Anlage evakuiert, ausgeheizt und 1 h mit Ar gespült.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $\geq 80$  ml machten sich Fehler durch zu starken Wärmeabtransport aus der Meßzelle bemerkbar ( $T_{\text{zelle}} = 735$  °C); diese Störung ließ sich durch Vorheizen des Test-Gases vor dem Eintritt in die Zelle auf 400 °C beseitigen.

Eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch reduzierende Verunreinigungen (z. B. CO, H<sub>2</sub>) oder durch Erhöhung des O<sub>2</sub>-Anteils auf 1000 ppm im Testgas konnte nicht festgestellt werden. Der Absolutfehler der log p<sub>O<sub>2</sub></sub>-Bestimmung betrug  $\pm 0,3$ , die Reproduzierbarkeit war besser als  $\pm 0,2$ .

Wir danken dem Hahn-Meitner-Institut, Berlin-Wannsee, für die Bereitstellung der Meßapparatur. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung der Arbeit verbunden.

- 1 XVI. Mitteilung, P. MORYS, R. GERRITZEN und H. L. KRAUSS, Z. Naturforsch. **31b**, 774 [1976].
- 2 E. G. SCHLOSSER, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 3 YU. YERMAKOV und V. ZAKHAROV, Advan. Catal. **24**, 173 [1973].
- 4 A. CLARK und J. P. HOGAN, Ind. Eng. Chem. **48**, 1152 [1956].
- 5 H. L. KRAUSS und H. STACH, Inorg. Nucl. Chem. Letters **4**, 393 [1968].
- 6 H. L. KRAUSS und H. STACH, Z. Anorg. Allg. Chem. **366**, 34 [1969].
- 7 D. G. H. BALLARD, Advan. Catal. **23**, 263 [1973].
- 8 H. L. KRAUSS und B. REBENSTORF, Z. Anorg. Allg. Chem. **402**, 113 [1973].
- 9 G. HIERL und H. L. KRAUSS, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 263 [1973].
- 10 A. ZECCHINA, E. GARRONE, G. GHIOTTI, C. MORTERRA und E. BORELLO, J. Phys. Chem. **79**, 966 [1975].
- 11 H. L. KRAUSS, B. REBENSTORF und U. WESTPHAL, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 97 [1975].
- 12 J. P. HOGAN, J. Polym. Sci. A-1 **8**, 2637 [1970].

- 13 „Laborgase und Zubehör“, Informationsschrift Fa. Messer-Griesheim, Düsseldorf, p. 36–43.
- 14 H. L. KRAUSS und H. STACH, DBP 1667129.
- 15 B. HORVATH, R. MOESELER, E. G. HORVATH und H. L. KRAUSS, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 1 [1975].
- 16 H. L. KRAUSS und J. MÜLLER, unveröffentlicht.
- 17 C. R. McILWRICK und C. S. G. PHILLIPS, J. Phys. E **6**, 1208 [1973].
- 18 H. RICKERT, Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe, p. 48, Springer, Berlin 1973.
- 19 G. HEIMKE, B. VON CHIARI und E. GUGEL, Ber. Dt. Keram. Ges. **52**, 321 [1975].
- 20 H. L. KRAUSS und M. HORNSCHIEDT, unveröffentlicht.
- 21 B. HORVATH, J. GEYER und H. L. KRAUSS, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 22 B. HORVATH, R. MOESELER, H. L. KRAUSS und E. G. HORVATH, DBP angemeldet, Hoechst AG, P 2553568.6.
- 23 B. HORVATH, R. MOESELER, H. L. KRAUSS und E. G. HORVATH, DBP angemeldet, Hoechst AG, P 2553567.5.