

Über Oberflächenverbindungen von Übergangsmetallen. XL [1]

Rasterelektronenmikroskopische und röntgen-mikroanalytische Untersuchungen an reduzierten Phillipskatalysatoren

H. Schmidt, W. Riederer und H. L. Krauss

Bayreuth, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität

Eingegangen am 10. Januar bzw. 24. April 1996

On Surface Compounds of Transition Metals. XL

Characterization of Chromium Doped Silica Catalyst Systems of the Phillips Type by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Analysing System (SEM/EDS)

Abstract. The surface of typical supports for the Phillips catalyst was studied by SEM. The seemingly smooth surfaces are composed by closely packed, ball-shaped substructures; macro- and micro-pores can be seen. Adherent particles on the surface ($\phi \ll 1 \mu\text{m}$) show the same substructures as the usual surface. After impregnation and activation/reduction of the catalysts crystallites are seen at the surface, which are cha-

racterized as Cr_2O_3 by their crystal shape and EDS analysis.

Polymerization of ethylene occurs at the usually doped surface, while the Cr_2O_3 particles do not exhibit a special activity. Mechanically enforced breaks of the catalyst grains show the formation of threadlike polyethylene with diameters of 200 to 300 nm.

In der chemischen Großindustrie werden Chrom-dotierte oxidische Trägermaterialien (Kieselgel, Aluminiumoxid) als Katalysatoren zur Ethylenpolymerisation eingesetzt – neben dem Ziegler–Natta-Verfahren die bisher wichtigste Methode zur Herstellung von Niederdruckpolyethylen [2, 3]. Als aktive Zentren wurden seit der Publikation des US-Patentes [4] oberflächengebundene Chromspezies in unterschiedlichen Oxidationsstufen und verschiedenen Kondensationsgraden diskutiert [5–13]. Die Reduzierbarkeit des zunächst vorliegenden Oberflächen-Chrom(VI) im technisch eingesetzten Phillipskatalysator durch das Olefin [14] oder – in einem vorgelagerten Schritt – durch Kohlenmonoxid [15] zu koordinativ ungesättigtem O'fl.-Chrom(II) veranlaßte weitere Arbeiten über diesen nunmehr als reduzierten Phillips-Katalysator bezeichneten Kontakt [16].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein gefällttes Silicagel des Typs Merck 7733

- im Anlieferungszustand (unbehandelter Träger),
- nach Dotierung mit Chrom(VI)-oxid und dessen Reduktion zu oberflächengebundenem Chrom(II)

durch ein bereits früher beschriebenes Verfahren [17, 18] und

- nach darauffolgender Reaktion dieses reduzierten Katalysators mit Ethylen mit elektronenmikroskopischen Verfahren untersucht.

Die charakteristischen Daten der Proben werden durch eine Kurzbezeichnung – Aktivierungstemperatur/Reduktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$] (Chrom(II)-Gehalt/Gesamt-Chrom-Gehalt/Oxidationszahl-Mittel) – wiedergegeben. Parallel dazu wurden Chrom-freie Proben nach Abfolge der zur Katalysatorherstellung notwendigen Schritte, jedoch ohne Chrom (gleichbehandelter Träger) in die Arbeit einbezogen.

Die Untersuchungen erlauben eine optische Charakterisierung der Trägeroberfläche und eine Analyse der lokalen Elementverteilung im μm -Bereich. Damit sollten sich anderweitig erhaltene spektroskopische Analysedaten und chemische Eigenschaften der Katalysator-Vorstufen sowie des mit Ethylen umgesetzten Kontaktes definierten Bereichen der Katalysatoroberfläche zuordnen lassen [19, 20].

Versuchsergebnisse

Charakterisierung der (chromdotierten) Silicageloberfläche

Die Oberfläche des Gels weist Makroporen auf und ist im Anlieferungszustand mit zahlreichen kleinen Teilchen behaftet¹⁾ (Durchmesser $\phi \ll 1 \mu\text{m}$, Abb. 1). Diese Teilchen lassen eine Unterstruktur erkennen, die sich bei stärkerer Vergrößerung auch als typisch für die bei niedrigerer Auflösung zunächst als glatt und unstrukturiert erscheinende Oberfläche erweist: Man erkennt

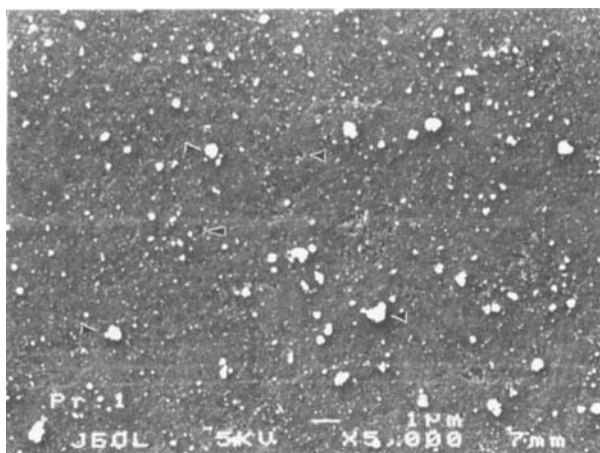


Abb. 1 REM-Abbildung (Feldemissions-Kathode) der Oberflächenstruktur von Kieselgel Merck 7733 ohne Vorbehandlung. Deutlich sichtbar sind Makroporen sowie aufliegende, strukturierte Teilchen (Pfeile) mit $\phi < 1 \mu\text{m}$.

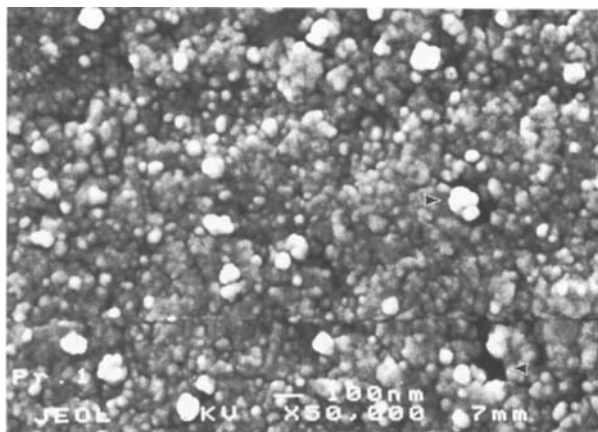


Abb. 2 Wie Abb. 1, jedoch $10 \times$ stärker vergrößert. Die bei geringerer Auflösung wenig strukturiert erscheinende Oberfläche erweist sich als dichtes Aggregat kugelförmiger Substrukturen mit ϕ bis zu 50 nm .

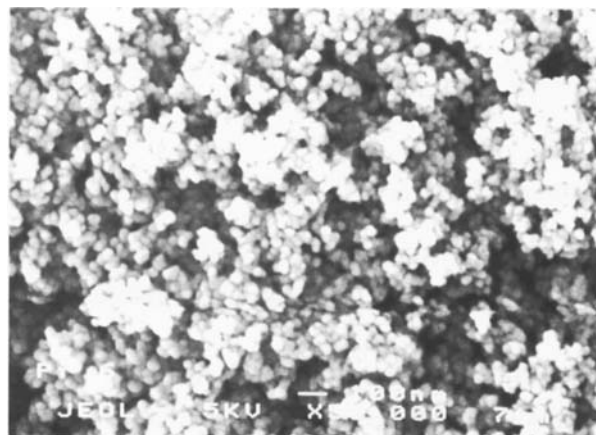


Abb. 3 Oberflächenstruktur von Kieselgel Degussa Aerosil 100, vorbehandelt nach W. Hanke [49]. Bei gleicher Vergrößerung wie in Abb. 2 zeigt sich die Oberfläche auch hier als dichtes Aggregat kugelförmiger Substrukturen mit ϕ bis zu 30 nm .

eine dichte Packung kleiner Kügelchen (Abb. 2), deren Durchmesser 20 bis 100 nm beträgt (Bildung von Mikroporen). Verschiedentlich setzen sich diese Kügelchen zu größeren Einheiten (Brombeerstruktur) zusammen [21, 22]. Auch pyrogene Gele wie z.B. Degussa Aerosile zeigen überraschend einen analogen Aufbau (Abb. 3). Auch Chrom-dotierte Gele weisen diese Struktur eines Agglomerates kleiner Kügelchen auf.

Für die Bestimmung der Chrom-Verteilung auf der Oberfläche mittels EDX wurde zunächst der gleichbehandelte Träger als Untergrund vermessen. Flächenanalysen über einen Oberflächenausschnitt und Punktanalysen an ausgewählten Stellen auf der Oberfläche des gleichbehandelten Trägers ergeben einen durchschnittlichen Rauschwert von $0,15 \pm 0,08 \text{ At.-% Chrom}$ gegenüber Silicium. Dotierte Träger zeigen dagegen in der Fläche im Durchschnitt einen Chromgehalt, der etwa der Dotierung (Cr^{2+}) entspricht. Das Spektrum in Abbildung 4 zeigt die Anzahl der Röntgencounts in Abhängigkeit von der Energie für einen großen Oberflächenausschnitt ($30 \times 30 \mu\text{m}$) eines chromdotierten Silicagels (7733).

Chromdotierte Träger zeigen neben den oben genannten Teilchen mit $\phi < 1 \mu\text{m}$ zusätzlich Kristallite vorwiegend hexagonaler Form mit einem Durchmesser von $\phi > 1 \mu\text{m}$. Die Röntgenmikroanalyse zeigt eine erheblich erhöhte Chromkonzentration in den Kristalliten (Abb. 5). Die Zahl dieser Teilchen pro Flächeneinheit und damit die Bedeckung der Silicageloberfläche steigen mit dem Dotierungsgrad (Abb. 6).

¹⁾ Die Bedeckung mit solchen Teilchen nimmt im Laufe der folgenden chemischen/thermischen Beanspruchung ab, wohl hauptsächlich durch mechanischen Abrieb (Drehrohr, Wirbelbett) (H. Schmidt, Dissertation, Universität Bayreuth 1992, W. Riederer, Dissertation, Universität Bayreuth 1989) [19, 20]

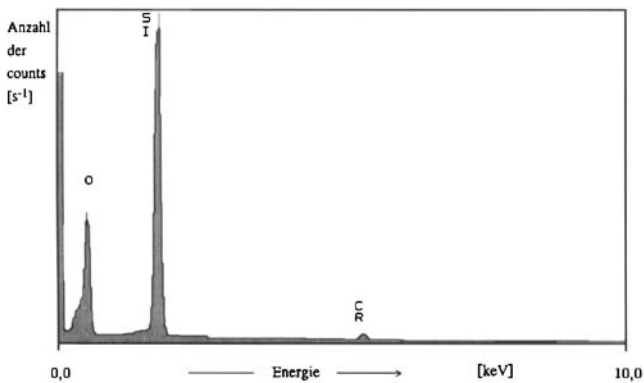


Abb. 4 EDX-Spektrum eines chromdotierten Silicagels 800/350 (0,88/1,10/2,20); Oberflächenausschnitt ca. $30 \times 30 \mu\text{m}$.

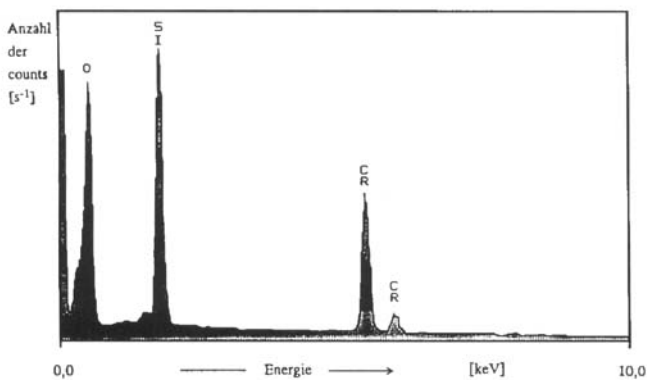


Abb. 5 EDX-Spektrum eines auf der Silicageloberfläche haftenden Kristallits mit hohem Chromgehalt; Punktmessung ca. $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$.

Eine weitere Beobachtung betrifft die Heterogenität der Katalysator-Körnchen untereinander, gegebenenfalls auch bestimmter Teile von Körnchen. Hervorgehoben durch die unvermeidbar etwas ungleichmäßige Dotierung entstehen Produkte, bei denen – visuell leicht erkennbar durch die resultierende grüne Farbe – einzelne Körnchen oder Körnchenbereiche eine hohe Konzentration an Kristalliten aufweisen. Ein X-ray-mapping

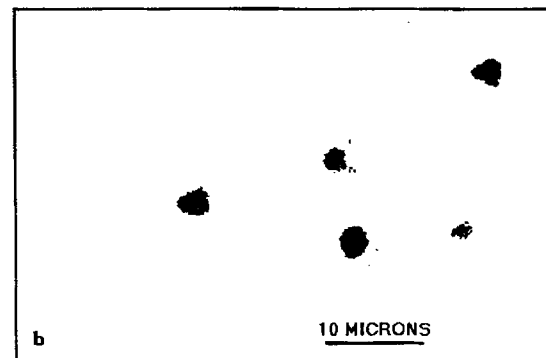
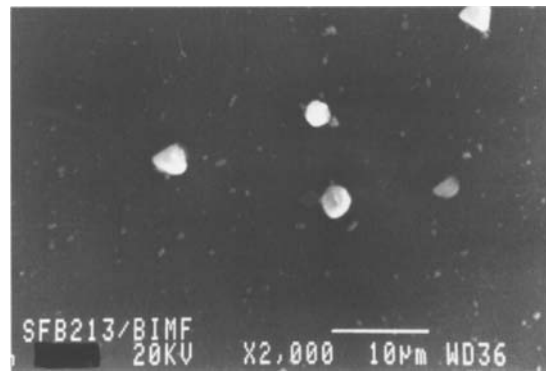


Abb. 7 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Oberflächenausschnittes mit zugehörigem Chromverteilungsbild von einem chromdotierten Silicagel 800/350 (0,88/1,10/2,20). Die hell (REM) bzw. dunkel (EDX) erscheinenden Stellen stellen Kristallite mit hohem Chromgehalt dar.

zur Bestimmung der Elementverteilung von Chrom über einen bestimmten Oberflächenausschnitt zeigt bei diesen Proben ein zur optisch erkennbaren Oberflächenstruktur deckungsgleiches Bild (Abb. 7). Damit ist der Bereich hohen Chromgehaltes eindeutig den Kristalliten ($\phi > 1 \mu\text{m}$) zuzuordnen.

Auf der Oberfläche chromdotierter Silicagelkörnchen liegen somit drei strukturell unterscheidbare Regionen vor:

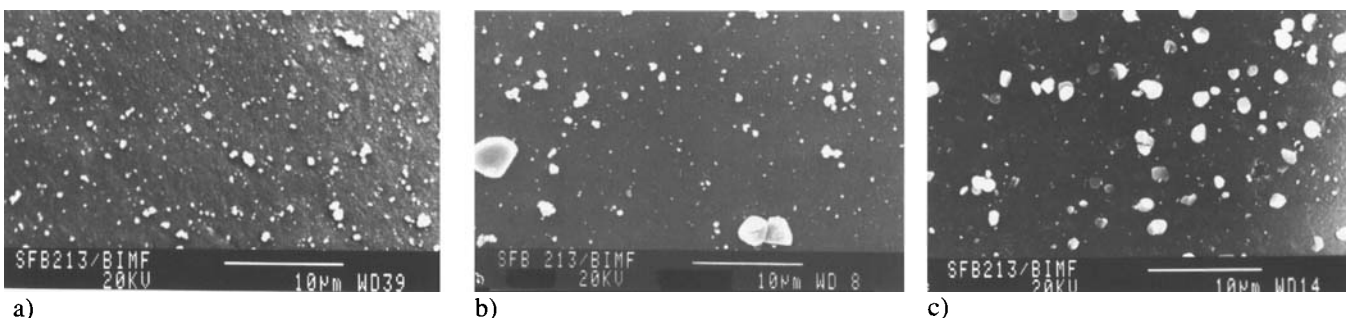


Abb. 6 REM-Aufnahmen von reduzierten Phillips-Katalysatoren: Vermehrtes Auftreten von Kristalliten auf der Silicageloberfläche mit steigendem Dotierungsgrad; a) Cr(II)-Kontakt 800/350 (0,12/0,14/2,14); b) Cr(II)-Kontakt 800/350 (0,88/1,10/2,20); c) Cr(II)-Kontakt 800/350 (1,71/3,63/2,53).

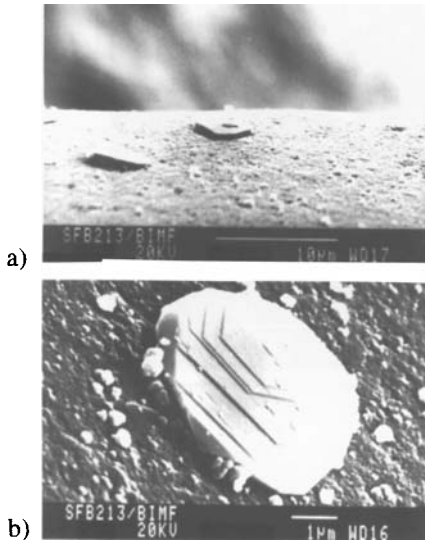


Abb. 8 Seitenansicht von Kristalliten: Schichtdicke ca. 1 µm; aufgewachsene hexagonale Plättchen von Cr_2O_3 .

– Die einem Bildausschnitt zugrundeliegende, bei niedriger Auflösung glatt erscheinende Fläche, erweist sich als ein dicht gepacktes Kugelagglomerat (Kugeldurchmesser ca. 50 nm). Das gemessene Cr/Si-Verhältnis (Tab. 1) entspricht dem Dotierungsgrad. Dieser wird durch Titration ermittelt und drückt das gesamte Massenverhältnis aus; die EDX-Messungen ergeben hingegen das Massenverhältnis einer Oberflächenschicht ($30 \times 30 \times 2,5 \mu\text{m}$), die durch die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und den mittleren Korndurchmesser beeinflusst wird (vgl. Herstellung der Kontakte). Die zahlenmäßige Übereinstimmung ist deshalb nicht zwangsläufig.

– Auf dieser Fläche aufliegende Teilchen ($\phi < 1 \mu\text{m}$) sind schon bei 5000-facher Vergrößerung erkennbar unterstrukturiert (vgl. Abb. 1). Sie sind ebenfalls Kugelagglomerate (ϕ der Substruktur-Teilchen bis ca. 100 nm); gegenüber der freien Oberfläche weisen sie keine veränderte chemische Zusammensetzung auf (Tab. 1).

– Die Kristallite mit $\phi > 1 \mu\text{m}$ unterscheiden sich wesentlich von den beiden anderen Typen. Sie zeigen deut-

Tab. 1 Mittelwerte zu Punktanalysen (ca. $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$) in unterschiedlichen Oberflächenregionen eines O'fl.-Chrom(II)-Kontaktes 800/350 (0,88/1,10/2,20)^{a)}

Atomverhältnis in Oberfläche	teilchenfreie Oberfläche	unterstrukturierte Teilchen $\phi < 1 \mu\text{m}$	Kristallite $\phi > 1 \mu\text{m}$
[rel. At.-%]	Si 98,8 ± 0,16	Si 98,7 ± 0,14	Si 27,3 ± 1,3
[rel. At.-%]	Cr 1,2 ± 0,16	Cr 1,3 ± 0,14	Cr 72,7 ± 1,3

^{a)} Die Werte stellen durchschnittliche Chrom-Gehalte dar. Den Kristalliten kann durchaus eine reine Chrom-Verbindung zugrunde liegen, da der gemessene Silicium-Anteil ganz oder teilweise durch mit-analyse, Cr-arme Silicagel-Oberfläche verursacht wird.

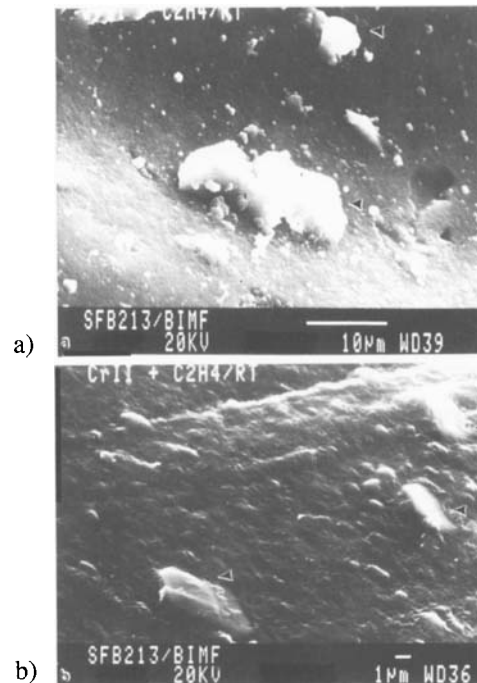


Abb. 9 REM-Aufnahmen von reduzierten Phillips-Kontakten (Katalysator 800/350 (0,88/1,10/2,20) bei fortschreitendem Ethylen-Umsatz: a) Beginn der Polymerisation mit einzelnen Polymeranteilen (Pfeile) auf der Silicageloberfläche; b) zunehmende Bedeckung der Silicageloberfläche und der Kristallite (Pfeile) mit Polyethylen bei steigendem Monomerumsatz.

lich eine kristalline Struktur und weisen ein wesentlich höheres, vom Dotierungsgrad abweichendes Cr/Si-Verhältnis auf (Tab. 1).

Durch den Einsatz eines Ultradünnsfensters bei der Detektion der Röntgencounts konnte auch Sauerstoff trotz seiner niedrigen Ordnungszahl in die Elementanalyse einbezogen werden. Die Meßwerte für den quantitativen Anteil der Elemente Chrom, Silicium und Sauerstoff bei der Analyse der Kristallite wurden mit den Kombinationen $\text{SiO}_2/\text{CrO}_3$, $\text{SiO}_2/\text{CrO}_2$ und $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ verglichen. Der rechnerisch ermittelte Anteil von Sauerstoff (ausgehend von den gemessenen Si- und Cr-Gehalten mit 7,9 und 31,6 At.-%) ergibt nur für die Kombination Cr_2O_3 (= Kristallit)/ SiO_2 (= mit-analysiertes Silicagel) eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Sauerstoffgehalt (60,5 At.-%). Die teilweise erkennbare hexagonale Struktur deutet ebenfalls auf mikrokristallines Cr_2O_3 hin (Abb. 8), das auch wegen seiner thermodynamischen Stabilität (Schmelzpunkt $2266 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$) [23] als Endprodukt für eine thermische Zersetzung für nicht-oberflächenfixiertes Cr(VI) prädestiniert ist. Das Trägermaterial muß in die Kalkulation mit einbezogen werden, da die Eindringtiefe der anregenden Elektronenstrahlen mit ca. $2,5 \mu\text{m}$ [24, 25] größer ist als die Dicke der Kristallite, die nach-

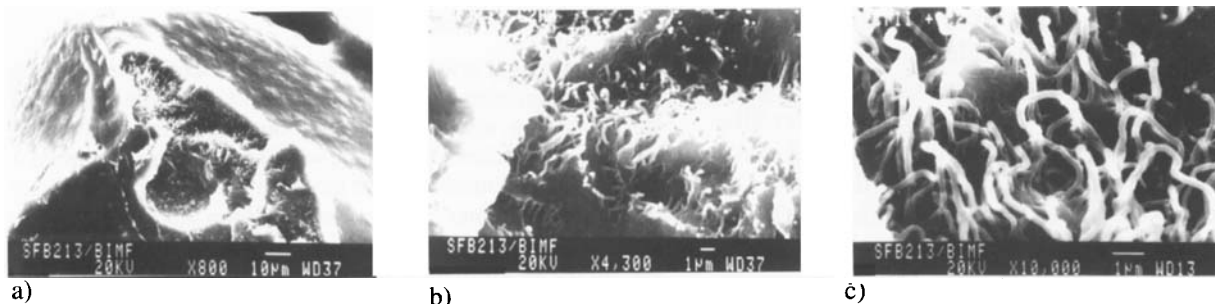


Abb. 10 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nach der Umsetzung mit Ethylen aufgebrochenen Katalysatorkörnchens: Polyethylen-Fäden nach beendeter Polymerisation (in steigender Vergrößerung).

REM-Aufnahmen an gekippten Proben zu etwa $1\mu\text{m}$ abgeschätzt werden kann (Abb. 8).

Charakterisierung der chromdotierten Silicagel-Oberfläche nach Umsetzung mit Ethylen (anpolymerisierte Oberflächen-Chrom(II)-Katalysatoren)

Der Beginn der Polymerbildung (Abb. 9a) und die folgende, allmähliche Bedeckung der Oberfläche chromdotierter Silicagelkörnchen mit Polyethylen (Abb. 9b) nach Umsetzung mit C_2H_4 bei Raumtemperatur ist an einem Oberflächenausschnitt eines Phillipskontaktes in Abbildung 9 gezeigt. Eine besondere Aktivität der Chrom(III)-oxid-Partikel bei der Polymerbildung wurde nicht beobachtet. Vielmehr können die polymerisationsaktiven Zentren den Bereichen der Oberfläche zugeordnet werden, die eine dem Dotierungsgehalt vergleichbare Chromkonzentration aufweisen. Hier liegen entsprechend dem Modell für oberflächengebundenes Chrom über Sauerstoff-fixierte O'fl.-Chrom-Zentren vor [26, 27]. Bei längerer Reaktionszeit werden die Körnchenoberflächen vollständig mit Polymerem überzogen, wobei eine Abnahme der chemischen Reaktivität eintritt (z.B. verzögerte Oxidation von Chrom(II) zu Chrom(VI)) [20]. Die dichte Polymerschicht erschwert aber auch den weiteren Zutritt von Monomeren zu den aktiven Zentren und führt schließlich praktisch zum Erliegen der Polymerisationsreaktion. (Eine kontinuierlich verlaufende Ethylenpolymerisation ist mit diesem Katalysatorsystem tatsächlich nicht durchführbar; in der industriellen Praxis wird ein Aufbrechen (popping) der Katalysatorkörner durch Verwendung eines weniger rigiden Gels (z.B. Grace 952) und durch Zusatz von Lewis-Basen als Cokatalysatoren herbeigeführt.)

An (mechanisch herbeigeführten) Bruchstellen zeigen sich bei hohen Vergrößerungen deutlich Polymerfäden mit einem Durchmesser von 200–300 nm (Abb. 10).

Charakterisierung der chromdotierten Silicagel-Oberfläche nach Umsetzung mit Chlorwasserstoff

Die Reaktion von O'fl.-Chrom(II)-Katalysatoren mit gasförmigem Chlorwasserstoff bewirkt eine Spaltung

der Chrom-Träger-Bindung. Durch Elution mit organischen Solventien können die resultierenden Chromverbindungen in Lösung gebracht und weiter analysiert werden [1, 19, 20, 28–34]. Die Ablösung der Chromverbindungen gelingt nach Aussage der naßchemischen Analysen des verbleibenden Trägermaterials und der eluierten Chromverbindungen allerdings nicht vollständig; ein aus den Analysedaten des Kontaktes (0,88/1,10/2,20) ermittelbarer Cr_2O_3 -Anteil verbleibt auf dem Träger [30], dagegen werden geringe Chrom(III)-Anteile, die in ähnlicher Form wie O'fl.-Chrom(II) an Silicagel gebunden sind, mit abgelöst.

Untersuchungen der mit Chlorwasserstoff behandelten und mit Methanol eluierten Kontakte mit REM/EDX zeigen, daß die Cr_2O_3 -Partikel nach wie vor auf der Trägeroberfläche vorhanden sind; sie stellen den als analytisch unlösliches Chrom(III) bezeichneten [30] Anteil dar. In deren Umgebung (freie Oberfläche), die vor der Behandlung einen dem Dotierungsgehalt vergleichbaren Chromwert aufwies, wird jetzt kein Chrom mehr nachgewiesen (Cr-Wert entsprechend dem Rauschwert des gleichbehandelten Trägers). So behandelte Kontakte weisen die für O'fl.-Chrom(II)-Katalysatoren typischen Eigenschaften nicht mehr auf: Bei der Reaktion mit gasförmigem Chlorwasserstoff werden durch Spaltung der Cr–OSi-Bindung [29, 34] gerade die O'fl.-Chrom-Spezies vom Träger abgelöst, die für die Polymerisationsaktivität verantwortlich gemacht werden [35, 36]. Dementsprechend weisen einzelne Katalysatorkörnchen mit einer zufällig hohen Beladung mit Cr_2O_3 -Partikeln eine deutlich verringerte Polymerisationsaktivität bei der Umsetzung mit Ethylen auf.

Diskussion

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei der Herstellung des reduzierten Phillipskatalysators [17, 18, 37] über die Dotierung von Silicagel mit Chrom(VI)-oxid im wäßrigen Medium, Aktivierung in Sauerstoff und Reduktion in CO, neben einzelnen oberflächengebundenen Chrom-Zentren auch dichter gepackte Spezies gebildet werden. Deren Anteil steigt mit zunehmendem

Dotierungsgrad (Cr^2) an. Dies ist in der maximalen Anzahl von Plätzen für die Ausbildung von gemischten Anhydriden zwischen Silicagel und Chromsäure [38–41] begründet, die durch die Anordnung terminaler Silanolgruppen bestimmt ist [42] und damit einen Grenzwert für den Anteil an O'fl.-Chrom(VI) darstellt. Der Rest geht in eine kompaktere Form (Polychromat) [43–46] über, die während des Ablaufs der Aktivierungs- und Reduktionszeit [17] bei höheren Temperaturen unter Sauerstoffabgabe zu mikrokristallinem Chrom(III)-oxid reduziert wird [47, 48]. Eine höhere Chromkonzentration bei der Dotierungsreaktion führt letztlich nur zu einer Zunahme der Chrom(III)-Anteile (die Bruttooxidationszahl des aktivierten Katalysators sinkt [18], die des reduzierten Katalysators steigt entsprechend), nicht jedoch von O'fl.-Chrom(II)-Zentren, deren Bildung durch Reduktion mit Kohlenmonoxid aus monochromat- und dichromatanalogen Strukturen [8, 35, 43] erfolgt. Einmal gebildetes, kompaktes Chrom(III)-oxid (Korundstruktur) trägt bei Umsetzungen mit 1-Alkenen gegenüber den O'fl.-Chrom(II)-Zentren nicht zur Polymerbildung bei und bleibt auch gegenüber Sauerstoff oder Chlorwasserstoff inert. Daher wird durch Steigerung des Chromgehalts auch keine entsprechende Zunahme der Reaktivität der Katalysatoren erzielt (Optimum bei ca. 1% Cr). Die Oxidationszahl 2,00 dürfte allenfalls in extrem niedrig dotierten Kontakten realisierbar sein.

Die unterstrukturierten Teilchen (Kugel-Agglomerate) und die teilchenfreie Oberfläche sind hinsichtlich des Chromgehaltes praktisch gleich. Eine besondere Polymerisationsaktivität der unterstrukturierten Teilchen gegenüber der teilchenfreien Oberfläche ist nicht erkennbar.

Für die Anfertigung der REM- und EDX-Aufnahmen danken wir Herrn W. Reichstein. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, SFB213/BIMF, sowie vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

Beschreibung der Versuche

Träger-Material

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Katalysatoren wurde in der Regel das gefällte Kieselgel Merck 7733 (Korngröße 0,25 mm) eingesetzt. Für die REM-Aufnahmen der Abb. 1 und 2 wurde dieser kommerzielle Träger im Anlieferungszustand, d.h. ohne weitere Behandlung verwendet. Zur Herstellung des chromfreien gleichbehandelten Trägers wurde in der Kieselgelsuspension mit verdünnter Salpetersäure ein pH-Wert eingestellt, wie er sich bei Zugabe der jeweiligen Menge an CrO_3 einstellen würde; weitere Aufarbeitung wie bei den chromhaltigen Proben. Das zu Vergleichszwecken eingesetzte pyrogene Gel Aerosil 100 (Degussa) wurde zwecks leichter Handhabung nach W. Hanke [49] mit aqua dest. angefeuchtet, getrocknet und grob gepulvert. Dieses Material wurde für die in Abb. 3 angegebenen Untersuchungen verwendet.

Herstellung der Kontakte

Die Herstellung erfolgte im wesentlichen nach einem bereits früher beschriebenen Verfahren [17, 37]. Das Kieselgel 7733 der Fa. Merck, mit den vom Hersteller angegebenen Kennwerten zu spezifischer Oberfläche = $550 \text{ m}^2/\text{g}$, Porenvolumen = $0,80 \text{ ml/g}$, Porenradius = $2,9 \text{ nm}$, mittlerer Korndurchmesser = $250 \mu\text{m}$, pH einer 5%igen Suspension = $7,3$ und SiO_2 -Gehalt = $99,5\%$, wurde in destilliertem Wasser suspendiert und die für die gewünschte Chromkonzentration im Kontakt notwendige Menge an CrO_3 (Merck p.a.) zugesetzt (Tab. 2). Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Produkt nach Filtration für 24 h bei $100 \text{ Pa}/150 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Aktivierung erfolgte im Sauerstoffstrom in einem Drehrohrofen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$, die Reduktion zu O'fl.-Chrom(II) mit CO bei $350 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte im Argonstrom. Dotierungsgrad und mittlere Oxidationszahl können aufgrund von Erfahrungswerten grob eingestellt werden.

Tab. 2 Mengenverhältnisse der Ausgangssubstanzen bei der Herstellung der Kontakte

Kontakt 7733 [Cr(II)]/CrS/O.Z.	(g)	H_2O (ml)	CrO_3 (g)
0,12/0,14/2,14	1000	2000	5,6
0,88/1,10/2,20	1000	2000	44,0
1,71/3,63/2,53	1000	2000	145,2

wobei für drei typische in die Untersuchungen einbezogene Kontakte die in Tab. 2 aufgeführten Mengenverhältnisse gelten. Die genauen Daten ergeben sich nach der analytischen Bestimmung von Chrom(II) und Chrom(Σ) durch Titration.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Die Oberflächenuntersuchung an einzelnen Silicagelkörnchen erfolgte in der Regel mit einem Gerät Jeol J. S. M. 840 A mit Schutzgastransferanlage, die Darstellung der Bilder und Analysen über ein angeschlossenes Rechnersystem 5500–5700 der Fa. Tracor Northern mit entsprechender Software. Für die Anregung der Probenoberfläche wurde ein Elektronenstrahl variierbarer Energie (üblicherweise 20 kV) auf 25 nm Durchmesser eingestellt. Die Proben wurden mit Leit-C (Graphit in Isopropanol) auf den Probenzylindern fixiert und nach Entgasung bei 5 Pa mit Gold (Schichtdicke ca. 20 nm) zur Aufnahme von REM-Bildern bzw. bei 1 Pa mit Kohlenstoff (Schichtdicke ca. 40 nm) für EDX-Messungen bedampft. Analysiert wurden die Sekundärelektronen (REM) und die charakteristische (elementspezifische) Röntgenemission (EDX). Bei der Aufnahme der EDX-Spektren wurde mit einem Elektronenstrahl der eineinhalbfachen Energie der zu erwartenden Röntgenlinien K_α von Sauerstoff ($0,52 \text{ keV}$), Silicium ($1,74 \text{ keV}$) und Chrom ($5,41 \text{ keV}$) sowie K_β von Chrom ($5,95 \text{ keV}$) angeregt. Beim X-ray-mapping wurde ein Energiefenster für die Chrom- K_α Linie von $5,31$ – $5,51 \text{ keV}$ gesetzt. Die Röntgencounts aus der Analysenfläche ($\phi = 3 \mu\text{m}$) wurden, in Abhängigkeit von geräteinternen Schwellenwerten, als Bildpunkte ($A = 1 \text{ mm}^2$) mit unterschiedlicher Intensitätsproportionaler Schattierung dargestellt. Bei der Bestimmung der K_α -Intensität des leichten Elements Sauerstoff wur-

de ein Ultradünnfenster (0,1 µm Parylenefolie) verwendet. Die Korrektur der Meßwerte erfolgte mit empirischen Faktoren für Ordnungszahl (Z), Absorption (A) und Fluoreszenz (F). Für leichte Elemente (OZ kleiner 11) wurde ein spezielles mathematisches Verfahren angewandt ($\phi \rho z$ Korrektur) [50, 51]. Für die Abb. 1, 2 und 3 wurde ein Rasterelektronenmikroskop Jeol 6300 mit Feldemission-Kathode verwendet. Diese erlaubt ein Arbeiten bei sehr geringer Anregungsspannung (5 kV).

Literatur

- [1] XXXIX. Mitt.: Q. Xing, H. L. Krauss, W. Milius, J. Mol. Cat. **90** (1994) 75
- [2] K. Y. Choi, W. H. Ray, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C **25** **1** (1985) 1
- [3] A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, Ind. Eng. Chem. **48** (1956) 1152
- [4] Phillips Petroleum Co., J. P. Hogan, R. L. Banks, US-Pat. 2 825 721 (Mar. 4, 1958) [Chem. Abstr. **52** (1958) P 8621h] und 2 951 816 (Sept. 6, 1960) [Chem. Abstr. **55** (1961) P 1081c]
- [5] J. P. Hogan, J. Polym. Sci. Part A-1 **8** (1970) 2637
- [6] K. G. Miessero, J. Polym. Sci. Part A-1 **4** (1966) 3047
- [7] P. Turlier, M. Durrieu, A. Guyot, J. Catal. **9** (1967) 295
- [8] H. L. Krauss, H. Stach, Z. anorg. allg. Chem. **366** (1969) 34
- [9] D. Naumann, Dissertation, Freie Universität Berlin 1979
- [10] B. Rebenstorf, R. Larsson, Z. anorg. allg. Chem. **478** (1981) 119
- [11] D. D. Beck, J. H. Lunsford, J. Catal. **68** (1981) 121
- [12] C. Groeneveld, P. P. M. M. Wittgen, H. P. M. Swinnen, A. Wernsen, G. C. A. Schuit, J. Catal. **83** (1983) 346
- [13] G. Ghiotti, E. Garrone, A. Zecchina, J. Mol. Cat. **46** (1988) 61
- [14] L. M. Baker, W. L. Carrick, J. Org. Chem. **35** (1970) 774
- [15] H. L. Krauss, H. Stach, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4** (1968) 393
- [16] Contributions to International Symposia on Olefin Metathesis and Polymerization, in: J. Mol. Catal. **46** (1988) 61; **65** (1991) 73; **90** (1994) 75
- [17] H. L. Krauss, B. Rebenstorf, U. Westphal, Z. anorg. allg. Chem. **414** (1975) 97
- [18] H. L. Krauss, U. Westphal, Z. anorg. allg. Chem. **430** (1977) 218
- [19] W. Riederer, Dissertation, Universität Bayreuth 1989
- [20] H. Schmidt, Dissertation, Universität Bayreuth 1992
- [21] H. L. Krauss, J. Mol. Catal. **46** (1988) 97
- [22] H. L. Krauss *et al.*, in: Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts, NATO ASI Series C, Vol. 326, Y. Imamoglu, B. Zümreoglu-Karan, A. J. Amass (eds.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1990
- [23] R. C. Weast, D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton 1990, S. B-85
- [24] J. I. Goldstein, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Chapter 3, Plenum Press, New York 1992
- [25] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy, Kapitel 9, Springer Verlag, Berlin 1985
- [26] M. P. McDaniel, J. Catal. **76** (1982) 17
- [27] M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. Mol. Cat. **80** (1993) 209
- [28] H. Schmidt, Dissertation, Technische Universität München 1973
- [29] E. Hums, Dissertation, Universität Bayreuth 1981
- [30] K. Hagen, Dissertation, Universität Bayreuth 1982
- [31] Q. Xing, Dissertation, Universität Bayreuth 1993
- [32] H. L. Krauss, H. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **392** (1972) 258
- [33] H. L. Krauss, H. Schmidt, React. Kinet. Catal. Lett. **3** (1975) 83
- [34] H. L. Krauss, K. Hagen, E. Hums, J. Mol. Cat. **28** (1985) 233
- [35] M. P. McDaniel, J. Catal. **67** (1981) 71
- [36] P. Morys, U. Görges, H. L. Krauss, Z. Naturforsch. **39b** (1984) 458
- [37] G. Hierl, H. L. Krauss, Z. anorg. allg. Chem. **401** (1973) 263
- [38] H. L. Krauss, E. Weber, N. Mövik, Z. anorg. allg. Chem. **338** (1965) 121
- [39] L. M. Baker, W. L. Carrick, J. Org. Chem. **33** (1968) 616
- [40] A. Guyot, H. Charcosset, A. Revillon, G. Vuillaume, J. Macromol. Sci. Chem. A **2** (1968) 135
- [41] G. Vuillaume, R. Spitz, A. Revillon, H. Charcosset, P. Turlier, A. Guyot, J. Catal. **21** (1971) 159
- [42] H. L. Krauss, D. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. **430** (1977) 23
- [43] G. Hierl, H. L. Krauss, Z. anorg. allg. Chem. **415** (1975) 57
- [44] M. Richter, P. Reich, G. Öhlmann, J. Mol. Cat. **46** (1988) 79
- [45] A. Ellison, G. Diakun, P. Worthington, J. Mol. Cat. **46** (1988) 131
- [46] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. Mol. Cat. **46** (1988) 173
- [47] A. Zecchina, E. Garrone, G. Ghiotti, C. Morterra, E. Borello, J. Phys. Chem. **79** (1975) 966
- [48] C. Groeneveld, P. P. M. M. Wittgen, A. M. van Kersbergen, P. L. M. Mestrom, C. E. Nuijten, G. C. A. Schuit, J. Catal. **59** (1979) 153
- [49] W. Hanke, R. Bienert, H.-G. Jerschke, Z. anorg. allg. Chem. **414** (1975) 109
- [50] G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, Scanning **12** (1990) 225
- [51] P. F. Schmidt, E. R. Krefting, Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Kapitel 10, W. J. Bartz (ed.), expert verlag, Renningen-Malmsheim 1994

Korrespondenzanschrift:
Dr. H. Schmidt
Universität Bayreuth
Institut für Materialforschung
Ludwig-Thoma-Straße 36 b
D-95440 Bayreuth, Germany