

Infrarotspektren des Kohlenmonoxids auf reduziertem Nickel-Natrium-X-Zeolith

H. KÖLBEL und M. RALEK

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 26 a, 1515—1518 [1971]; eingegangen am 24. Juni 1971)

Die CO-Banden des an reduzierten Nickel-Natrium-X Zeolithen adsorbierten Kohlenmonoxids zeigen eine, im Vergleich zu anderen Nickelträgerkatalysatoren, anomale Frequenzverschiebung (200 cm^{-1}) in der Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Die Resultate werden im Rahmen der Vorstellungen über die Chemisorption des Kohlenmonoxids auf Metallen diskutiert.

Einleitung

Die Infrarotspektren des am metallischen Nickel adsorbierten Kohlenmonoxids wurden von mehreren Autoren untersucht. Die Adsorptionsspektren wurden an Nickelfilmen^{1–4}, an Nickelpartikeln, die sich an der Oberfläche eines Ölfilms befanden⁵, und an unterschiedlichen Nickelträgerkatalysatoren^{6–10} aufgenommen. In Abhängigkeit von der Art der Probe, von den Herstellungsbedingungen und vom Bedeckungsgrad wurden unterschiedliche Ergebnisse in bezug auf Zahl und Frequenz der Kohlenmonoxidbanden gefunden und von den einzelnen Autoren auch unterschiedlich interpretiert^{11, 12}.

In dieser Arbeit haben wir die Druckabhängigkeit der Bandenfrequenzen des Kohlenmonoxids am reduzierten NiNaX-Zeolith¹³ untersucht. Im Vergleich zu imprägnierten Katalysatoren ist hier zu erwarten, daß die in den zeolithischen Käfigen bei der Reduktion entstehenden Metallpartikel sehr klein und in bezug auf ihre Größe einheitlicher sind als die in den imprägnierten Katalysatoren.

Die reduzierten NiNaX-Zeolithe sind deshalb ein geeignetes Material zur Nachprüfung der oben zitierten Vorstellungen über die Art der Kohlenmonoxidbindung in der Metalloberfläche und über die Wirkung von weiteren in der Literatur erwähnten Ein-

flußgrößen auf die Zahl und Frequenz der Kohlenmonoxidbanden.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des NiNaX-Zeolithen haben wir den synthetischen Zeolith NaX ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,6$) benutzt. Die Austauschreaktion verlief in 10-proz. Nickelnitratlösung bei einer Temperatur von 60°C in 3 Stunden. Danach wurde der Zeolith bis zur negativen Brucin-Reaktion (NO_3^- -Ionen) ausgewaschen und getrocknet. Der Zeolith enthielt nach der Aktivierung bei 300°C im Vakuum 7 Gew.-% Nickel. Aus dem getrockneten NiNaX-Zeolith wurden dünne Plättchen ($30 \times 10 \text{ mm}$, 250 atü) gepreßt. Die Plättchen wurden in einem Präparathalter aus reinem Gold befestigt und direkt in einer ausheizbaren Küvette mit NaCl-Fenstern im Vakuum dehydratisiert und anschließend im Wasserstoffstrom (ca. 10 l/h) reduziert. Der Wasserstoff wurde zuvor zur Reinigung durch den Heraeus-Deoxo-Reiniger und durch eine mit aktiviertem Molekularsieb 5 Å gefüllte Falle geleitet. Die IR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahlspektrometer Beckman IR 12 aufgenommen. Mittels einer Kammlinse im Referenzstrahl konnte ein optischer Abgleich durchgeführt werden. Das Auflösungsvermögen war ca. 10 cm^{-1} . Als Gas wurde Kohlenmonoxid in Ampullen der Fa. Messer, Griesheim, eingesetzt. Die Messungen der Adsorptionskomplexe des Kohlenmonoxids wurden auf zwei Probeplättchen durchgeführt, die im Wasserstoffstrom bei unterschiedlicher Temperatur reduziert worden waren. Die Probe A (9,8 mg der Substanz pro

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. KÖLBEL, Institut für Technische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

- ¹ R. A. GARDNER u. R. H. PETRUCCI, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5051 [1960].
- ² H. L. PICKERING u. H. C. ECKSTROM, J. Phys. Chem. **63**, 512 [1959].
- ³ C. W. GARLAND, R. C. LORD u. P. F. TROIANO, J. Phys. Chem. **69**, 1195 [1965].
- ⁴ J. B. SARDISCO, Perkin-Elmer Instr. News **15**, 13 [1963].
- ⁵ G. BLYHOLDER, Proceedings of the Third Internat. Congr. on Catalysis, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965, S. 657.
- ⁶ J. T. YATES JR. u. C. W. GARLAND, J. Phys. Chem. **65**, 617 [1961].

⁷ R. VAN HARDEVEL u. F. HERTOG, Fourth International Congress on Catalysis, Moskau 1968, Preprint Nr. 70.

⁸ J. B. PERI, Discussion Faraday Soc. **41**, 121 [1966].

⁹ C. E. O'NEILL u. D. J. C. YATES, J. Phys. Chem. **65**, 901 [1961].

¹⁰ R. P. EISCHENS, S. A. FRANCIS u. W. A. PLISKIN, J. Phys. Chem. **60**, 194 [1956].

¹¹ M. L. HAIR, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York 1967, S. 217, 248.

¹² L. H. LITTLE, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, New York 1966, S. 47, 200.

¹³ F. GIOIA, G. GRECO JR. u. E. DRIOLI, Chim. Ind. (Milano) **51**, 457 [1969].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

cm^2) wurde bei 350°C 14 Std., die Probe B (11 mg der Substanz pro cm^2) bei 225°C 13 Std. und danach 1 Std. bei 300°C reduziert. Durch diese unterschiedliche Reduktionstemperatur wollten wir den Einfluß einer möglichen Sinterung der Nickelmetallpartikeln auf die IR-Spektren ermitteln. Nach der Reduktion wurde der Wasserstoff aus den Proben 3 Std. lang bei 200°C abgepumpt.

Meßergebnisse

Beginnend mit einem Druck von 2,5 Torr haben wir das IR-Spektrum bis zu 100 Torr CO aufgenommen. Vor jeder Druckerhöhung haben wir das Gas aus der Küvette bei Zimmertemperatur kurze bzw. längere Zeit abgepumpt und anschließend das IR-Spektrum aufgenommen. Bei beiden Proben A und B haben wir im Bereich $1700 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ dieselben Banden gefunden.

In Abb. 1 sind einige dieser Spektren, die nach dem Einlassen des Kohlenmonoxids bzw. anschließendem Abpumpen des Gases entstanden, dargestellt. Das Grundspektrum ist durch den punktierten Kurvenzug gekennzeichnet.

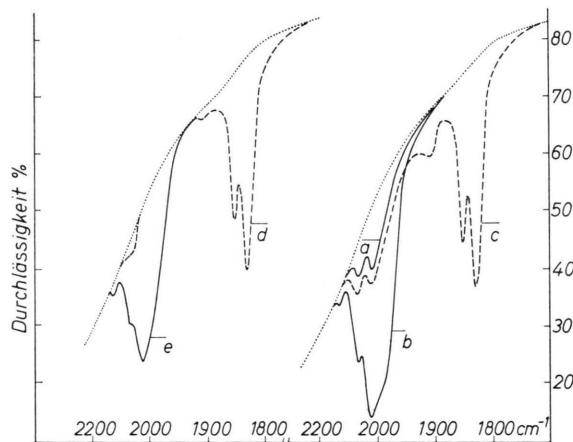


Abb. 1. IR-Spektren des am reduzierten Nickel-X-Zeolith adsorbierten Kohlenmonoxids. Reihenfolge bei der Messung: a, b, c, d, e. Spektrum: a — 2,5 Torr CO, b — 7,0 Torr CO, c — Gasphase abgepumpt, $P_{\text{CO}}=0,12$ Torr, d — Gasphase lange abgepumpt, $P_{\text{CO}}=10^{-4}$ Torr, e — 4 Torr CO.

Nach dem Einlassen des Kohlenmonoxids in die Küvette (2,5 Torr) bilden sich zwei Banden 2025 und 2070 cm^{-1} (Spektrum a), deren Intensität mit der Zeit wächst. Bei der Erhöhung des CO-Druckes (7,5 Torr) entwickelt sich eine weitere Bande 2140 cm^{-1} und zugleich wächst auch die Intensität der Banden 2025 und 2070 cm^{-1} (Spektrum b). Nach kurzem Abpumpen der Gasphase verschwindet die

Banden 2140 cm^{-1} , die Intensität der Banden 2025 und 2070 cm^{-1} nimmt wesentlich ab und im Spektrum entstehen zwei neue intensive Banden 1830 und 1855 cm^{-1} und eine sehr schwache Bande bei 1915 cm^{-1} (Spektrum c). Bei weiterem Pumpen verbleiben im Spektrum d nur die Banden 1830 und 1855 cm^{-1} . Die nachfolgende Druckerhöhung (4 Torr) bewirkt, daß diese Banden niedrigerer Frequenz verschwinden und die Banden 2025 , 2070 und 2140 cm^{-1} wieder entstehen (Spektrum e). Das Abpumpen der Gasphase führt wieder zu den Banden niedriger Frequenz 1830 und 1855 cm^{-1} . Diese Banden sind bei Zimmertemperatur nicht abzupumpen und verschwinden erst bei einer Temperatur um 120° .

Diskussion

In Tab. 1 sind schematisch die publizierten Ergebnisse über die Zahl der Banden und Frequenzen der CO-Streckschwingung auf unterschiedlichen Nickelträgerkatalysatoren zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die einzelnen Autoren unterschiedliche Resultate gefunden haben. Dabei zeigte sich, daß die Zahl und die Frequenz der CO-Banden von folgenden Faktoren abhängen^{11, 12}:

- Konzentration des Metalls auf dem Träger und damit zusammenhängende mittlere Partikelgröße^{6, 7};
- Reduktionsgrad des Katalysators⁸;
- Chemische Natur des Trägermaterials⁹;
- Bedeckungsgrad⁶ bzw. Koadsorption von anderen Gasen (H_2 , O_2).

In den meisten Fällen wurde gefunden, daß nach dem Einlassen des Kohlenmonoxids oberflächliche CO-Komplexe mit Schwingungen im Frequenzbereich unterhalb 2000 cm^{-1} (Typ B) und zugleich auch die CO-Komplexe mit Schwingungen im Frequenzbereich oberhalb 2000 cm^{-1} (Typ A) entstehen¹². Die Komplexe des Typus B sind wesentlich fester gebunden als die des Typus A. Was ihre Struktur anbetrifft, so wurde in einigen Arbeiten für den Typ B eine Brückencarbonylstruktur und für den Typ A eine lineare Carbonylstruktur angenommen^{6, 10}. Es zeigte sich jedoch, daß die Bildung von Brückencarbonylkomplexen in der Nickeloberfläche unwahrscheinlich ist. Kohlenmonoxid auf Nickelpartikeln ohne Träger bildet zwar zwei Banden 2080 und 1940 cm^{-1} — d. h. die beiden Typen der Kom-

Tab. 1. Bandenfrequenzen der CO-Streckschwingung.

| System | Lit. | Bandenfrequenz (cm ⁻¹) | | | | Bemerkung |
|---|------|------------------------------------|------------|-------------|------|-----------------------------------|
| Ni/Al ₂ O ₃ | 6 | 2078 | | 1940 | | |
| 1,5 Gew.-% | | 2082 | 2035 | 1915 | | CO-Druck- |
| 10 Gew.-% | | | 2045 ↓ | 1960 ↓ | | erhöhung ↓ |
| 25 Gew.-% | | 2030 | | — | | CO-Druck- |
| | | 2035 ↓ | | 1960 | | erhöhung ↓ |
| Ni/SiO ₂ <i>d</i> = 185 Å | 7 | 2075 | 2050 | 1950 | 1925 | |
| 70 Å | | 2080 | 2057 | 1950 | 1930 | 1860 |
| 21 Å | | 2080 | 2057 | 2040 — 2020 | 1917 | 1810 |
| 20 Å | | 2082 | 2055 | 2035 | 1920 | 1820 |
| Ni/SiO ₂ | 8 | | | | | |
| Reduktion bei 300 °C | | 2198, 2180, 2140, 2105, 2080, 2050 | | | | |
| Reduktion bei 450 °C | | 2198, 2140 | 2080 | | 1960 | |
| Ni/SiO ₂ | 9 | 2070 → 50, | 2030 → 25, | 1925 → 1900 | | unterschiedliche |
| Ni/Al ₂ O ₃ | | 2070 → 40 | | 1958 → 45 | | CO-Drucke |
| Ni/TiO ₂ | | 2080 → 25 | 1975 | 1925 | | |
| Ni/SiO ₂ | 10 | 2073 | | 1924 | 1870 | <i>P</i> _{CO} = 0,1 Torr |
| | | 2040 | | 1924 | 1850 | kurz abgepumpt |
| | | 2030 | | — | 1850 | abgepumpt |
| Dissoziative Chemosorption von Ni(CO) ₄ auf γ-Al ₂ O ₃ | 19 | 2090 | | | 1832 | |

plexe A und B sind anwesend, es fehlen jedoch die an reinem Nickel meßbaren, zur Brückencarbonylstruktur gehörenden Banden im Frequenzbereich⁵ 1000 – 700 cm⁻¹. Die beobachtete Frequenzverschiebung der Banden mit dem Kohlenmonoxiddruck ist nicht größer als 50 – 60 cm⁻¹ (s. Tab. 1).

An den beiden bei unterschiedlicher Temperatur reduzierten Nickelzeolithen haben wir nur zwei Paare von Banden gefunden. Dabei war die Verschiebung ihrer Frequenz in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxiddruck fast 200 cm⁻¹. Alle Operationen mit den reduzierten Proben wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Wenn es auch zu einer gewissen Erwärmung der Proben im IR-Strahl kommt (ca. 70 °C), so ist eine weitere Reduktion bzw. Sinterung bei dieser Temperatur ausgeschlossen, wofür auch die unveränderte Lage der beiden Bandenpaare nach mehrmaliger Aufnahme der IR-Spektren zeugt.

Wenn wir unsere Resultate mit denen der publizierten Arbeiten vergleichen, so müssen wir schließen, daß in unserem Falle die ausgeprägte Druckverschiebung der Bandenfrequenzen weder durch die chemische Änderung der Probe⁸ bzw. durch die Anwesenheit von verschiedenen „Nickelmodifikatio-

nen“⁶, noch durch die Sinterung der Metallpartikeln und die damit verbundene Änderung der Heterogenität der Nickeloberfläche zu erklären ist. Würde die Heterogenität der Oberfläche eine Rolle spielen, so sollten nach dem Einlassen des Kohlenmonoxids auch die Adsorptionszentren mit höherer Adsorptionsenergie besetzt werden, d. h. es sollten sich auch Banden mit niedrigerer Frequenz bilden^{11, 12}. Auch mit der in der Literatur erwähnten Agglomeration der Adsorbatmolekülen (clustering) am Eingang der Poren¹⁴ sind unsere Ergebnisse nicht zu erklären. Es ist nämlich kaum zu erwarten, daß bloßes Abpumpen des Gases zur gleichmäßigen Verteilung der Adsorbatmolekülen im Zeolith führen wird. Man kann auch nicht annehmen, daß die CO-Komplexe mit niedrigerer Frequenz an den Adsorptionszentren entstehen, die in dem Zwischenschicht-Metall-Träger liegen (Polarisation der Adsorbatmolekel infolge der Änderung der formalen Ladung des Metalls), bzw. daß es sich hier um eine dissoziative Adsorption von Kohlendioxid⁷ handelt, das infolge der Boudouartschen Reaktion in Spuren entstehen kann¹⁵. Die Bandenfrequenzen solcher Komplexe werden durch die Druckerhöhung des Kohlenmonoxids nicht wesentlich beeinflußt.

¹⁴ R. M. HAMMAKER, S. A. FRANCIS u. R. P. EISCHENS, Spectrochim. Acta **21**, 1295 [1965].

¹⁵ H. KÖLBEL, M. RALEK u. P. JIRU, Z. Naturforsch. **25 a**, 670 [1970].

¹⁶ G. BLYHOLDER, J. Phys. Chem. **68**, 2772 [1964].

Nach BLYHOLDER¹⁶ nehmen an der Bindung des Kohlenmonoxids an Metallen die d-Metallelektronen teil und besetzen das $\Psi(2)\text{-}\pi$ -Molekülorbital im System Me – C – O, wodurch eine π -Bindung zwischen dem Metall und dem Kohlenstoff entsteht. Je nach der Koordinationszahl der Metallatome in der Oberfläche bzw. je nach dem Bedeckungsgrad nimmt an dieser π -Bindung eine unterschiedliche Zahl von Metallelektronen teil.

Bei dichter Besetzung der metallischen Oberfläche ist diese π -Bindung schwächer, da hier mehrere Adsorbatmoleküle um die d-Elektronen der Metallatome, die in der Oberfläche liegen, konkurrieren. Infolgedessen kommt es nicht zu größerer Lockerung der C – O-Bindung, und die Banden erscheinen bei höheren Frequenzen. Nimmt der Bedeckungsgrad ab, werden sich an der π -Bindung mehrere d-Elektronen beteiligen, die dadurch verstärkt wird. Infolgedessen kommt es zur Verstärkung der Metall-Kohlenstoff-Bindung, die Adsorbatkomplexe werden fester gebunden, und zugleich werden sich infolge der Lockerung der C – O-Bindung die CO-Banden zu niedrigeren Frequenzen verschieben. In den nicht reduzierten dehydratisierten Nickelzeolithen sind die Nickelionen in den zeolithischen Käfigen lokalisiert und relativ gleichmäßig verteilt¹⁷. Es ist anzunehmen, daß die bei der Reduktion durch die Wanderung der vorher gleichmäßig verteilten Ionen entstehenden Metallpartikeln sehr klein und in ihrer Größe homogen sind. Bei solchen sehr kleinen Partikeln ist das Verhältnis zwischen der Zahl der Atome, die in der Oberfläche liegen, und der Atome, die sich im Innern der Mikrokristallite befinden, sehr groß¹⁸. Solche Partikeln haben auch eine relativ große Zahl von Atomen, die an den Kanten und Ecken der Mikrokristallite liegen, d. h. Atome mit niedriger Koordinationszahl. An solchen Partikeln wird die π -Bindung Metall – Kohlenstoff sehr

stark und die CO-Banden werden zu niedrigen Frequenzen verschoben. Steigt die Bedeckung, dann gibt es nicht genug d-Elektronen in der Oberfläche, die sich an dieser π -Bindung beteiligen können, und die Bindung ist schwächer. Wir sind darum der Meinung, daß es sich bei reduzierten Nickel-Zeolithen um einen spezifischen Effekt handelt, der mit der Anwesenheit von sehr kleinen und in ihrer Größe homogenen Nickel-Partikeln zu tun hat.

Unsere Resultate sind in Übereinstimmung mit der Arbeit von VAN HARDEVEL⁷. Von ihm wurden die CO-Banden unterhalb 1850 cm⁻¹ nur an sehr kleinen Nickelpartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 20 Å beobachtet – hier zugleich mit den Banden von höherer Frequenz. In diesem Falle handelte es sich um imprägnierte Nickelkatalysatoren, wo zugleich auch größere Metallpartikeln anwesend sein können. CO-Banden mit der Frequenz von 1830 cm⁻¹ wurden bisher nur von PARKYNS bei der dissoziativen Chemisorption von Nickeltetracarbonyl¹⁹ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachtet, wo durch die Zersetzung des Nickelcarbonyls nur extrem kleine Metallpartikeln entstehen können.

Ein zusätzlicher Faktor, der als Ursache der großen Druckverschiebung der Bandenfrequenzen in Betracht kommt, ist die Dipolwechselwirkung zwischen den an der Nickeloberfläche adsorbierten CO-Molekülen bzw. die Dipolwechselwirkung mit den auch bei Zimmertemperatur am zeolithischen Träger adsorbierten CO-Molekülen, da die geometrischen Abmessungen der Zeolithkäfige nur ungefähr zweimal so groß sind wie die der Adsorptionskomplexe in ihnen. Diese Dipolwechselwirkung¹⁴ würde mit steigendem Bedeckungsgrad ebenfalls zur Verschiebung der Banden zu höheren Frequenzen führen.

Den Herren Dr. G. SCHULZ-EKLOFF und Dr. H. KARGE sind wir für die Diskussion unserer Resultate zu Dank verpflichtet.

¹⁷ K. KLIER u. M. RALEK, J. Phys. Chem. Solids **29**, 951 [1968].

¹⁸ R. VAN HARDEVEL u. F. HERTOG, Surface Sci. **15**, 189 [1969].

¹⁹ N. D. PARKYNS, Proceedings of the Third Congress on Catalysis, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965, S. 914.