

Umsetzung der Oberflächen-Silanol-Gruppen von amorphem Siliciumdioxid mit Vanadium-trichlorid-oxid-Dämpfen

D. DAMJANOV und M. VELIKOVA

*Institut für Physikalische Chemie der Chemisch-Technologischen Hochschule,
BG-8010 Burgas, Bulgarien*

Eingegangen am 4. März 1982

Untersucht wird die Umsetzung von VOCl_3 -Dämpfen mit der maximal hydroxylierten Oberfläche verschiedener amorpher SiO_2 -Formen. Dabei wird nachgewiesen, daß die Menge der umgesetzten Silanol-Gruppen von der Natur des SiO_2 abhängt, wobei die Strukturbesonderheiten der Ausgangsproben von wesentlicher Bedeutung für den Mechanismus der ablaufenden Oberflächenprozesse sind.

Die durch Glühen erzielte Konzentrationsabnahme der Silanol-Gruppen im Vulkasil führt nicht zum vollständigeren Ablauf der Oberflächenreaktionen mit VOCl_3 . Die an der Oberfläche fixierten Vanadin- und Chlormengen werden von der vorangehenden Wärmebehandlung des Trägers bestimmt.

The reaction of VOCl_3 vapour with the maximal hydroxylated surface of different amorphous forms of SiO_2 is studied. It is shown that the quantity of the reacting silanol groups depends on the nature of SiO_2 , the structural characteristics of the initial samples being of substantial importance for the mechanism of the surface processes going on.

The decrease of silanol groups concentration of vulcasil by thermal treatment does not lead to a fuller quantitative proceeding of the surface reactions with VOCl_3 . The fixed quantities of vanadium and chlorine on the surface depend on the preliminary thermal treatment of the carrier.

Изучена реакция паров VOCl_3 с максимально гидрокселированной поверхностью различных аморфных форм SiO_2 . Показано, что количество реагирующих OH групп зависит от природы SiO_2 , причем структурные характеристики исходного образца являются определяющими для механизмов протекающих поверхностных процессов.

Снижение концентрации силанольных групп вулкасила при действии температуры не приводит к более полному количественному протеканию поверхностных реакций с VOCl_3 . Точные количества ванадия и хлора на поверхности зависят от предварительной термальной обработки носителя.

Die Möglichkeit der Einbeziehung der Oberflächen-Silanol-Gruppen des SiO_2 in verschiedene Reaktionen bringt reiche Perspektiven für die Synthese neuer Oberflächenverbindungen [1, 2]. Es ist zu erwarten, daß für die Eigenschaften dieser Verbindungen nicht nur der modifizierende Agent, sondern auch die Struktur des SiO_2 -Trägers von besonderer Bedeutung ist, um so mehr, da in letzter Zeit Mitteilungen erschienen sind, die auf strukturchemische Unterschiede an der Oberfläche so verbreiteter Objekte wie Silikagel und Aerosil hinweisen [3, 4]. Folglich ist anzunehmen, daß sich diese Unterschiede auch auf den Mechanismus der ablaufenden Oberflächenreaktionen auswirken.

In Hinsicht auf die Synthese neuer Trägerkatalysatoren, insbesondere solcher für die Olefinpolymerisation, sind Oberflächenreaktionen zwischen den Silanol-Gruppen und den Halogeniden oder Halogenid-oxiden solcher Übergangselemente wie Chrom, Titan, Vanadin u. a. von besonderem Interesse [5—8].

Unter den die Substitution der Silanol-Gruppe des SiO_2 durch VOCl_3 behandelnden Untersuchungen sind die Arbeiten [9—12] hervorzuheben. Während die ersten vorwiegend auf die Stöchiometrie der ablaufenden Oberflächenreaktionen in Abhängigkeit von der Konzentration der OH-Gruppen eingehen, richten die letzteren ihre Aufmerksamkeit auf die Verteilung der Aktivkomponente auf der Oberfläche.

Die Frage nach dem Einfluß der Natur des SiO_2 -Trägers auf die Substitution der OH-Gruppen durch VOCl_3 steht jedoch noch offen. Diesem Problem ist die vorliegende Arbeit gewidmet, die als Beitrag zu einer vollständigeren Aufklärung des Charakters der an der Oberfläche ablaufenden Umsetzungen dienen soll.

Experimenteller Teil

Versuchsgegenstand sind Muster aus amorphem SiO_2 unterschiedlicher Natur: Industrielikagel KSK, UdSSR (Korngröße 4—9 mm, $S = 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Aerosil Degussa, BRD (Teilchengröße 20 nm, $S = 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Vulkasil-S Bayer, BRD (Teilchengröße 20—30 nm, $S = 175 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und labormäßig synthetisiertes Porosil (Teilchengröße 20—50 nm, $S = 187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Die Entfernung von Beimischungen erfolgte nach der in [6] beschriebenen Methode. Das führte zu gewissen Veränderungen der Werte für die spezifische Oberfläche. Durch 48stündiges Glühen im Temperaturbereich 200—800 °C wurde eine Serie von Vulkasil-Mustern mit unterschiedlichem OH-Gruppen-Gehalt gewonnen. Alle bei 200 °C geglühten SiO_2 -Muster werden im folgenden als maximal hydroxyliert bezeichnet.

Die Umsetzung des VOCl_3 (Merck, BRD) mit den Oberflächen-OH-Gruppen des SiO_2 erfolgt bei 150 °C und einer Kontaktdauer von 2 Stunden in einem in [13] beschriebenen Glasreaktionsgefäß.

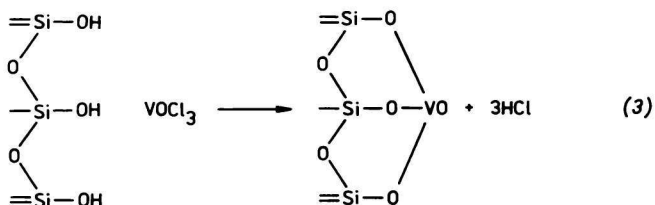
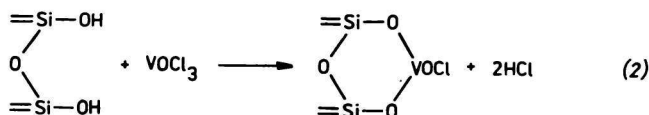
Der Gehalt an Silanol-Gruppen wird thermogravimetrisch bestimmt, wobei das enthaltene innersphärische Wasser berechnet und eliminiert wird [14].

Die modifizierten Muster wurden (nach der Überführung der Proben in Lösung) auf einem Absorptions-Spektrophotometer Typ Pye Unicam SP (90) B auf ihren Vanadin-Gehalt analysiert. Der Gehalt an Chlorid-Ionen wurde nach der Methode von Mohr bestimmt.

Die spezifische Oberfläche sowie die vollständigen Adsorptionsisothermen der Ausgangs- und der modifizierten Proben wurden auf Grund der Tieftemperaturadsorption von Stickstoff beim Siedepunkt desselben in einer klassischen Volumenvakuumadsorptionsapparatur bestimmt.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen zwischen den Silanol-Gruppen und VOCl_3 läßt sich prinzipiell durch folgende drei Gleichungen beschreiben:



In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von [11, 15] ist Vanadin bei der Substitution der OH-Gruppen des SiO_2 durch VOCl_3 nahezu ständig fünfwertig. In allen unseren Versuchen erhielten wir bei der Reaktion von VOCl_3 mit den Silanol-Gruppen weiße Produkte, was ebenfalls als Hinweis auf das Vorhandensein von V(V) zu werten ist. Das berechtigt uns dazu, das Verhältnis Cl/V gewissermaßen als Kriterium bei der Aufklärung der stöchiometrischen Verhältnisse der ablaufenden Oberflächenreaktionen zu werten. Wie aus den Gleichungen hervorgeht, kann dieses Verhältnis die Werte 2, 1 oder 0 annehmen, je nachdem, ob der Prozeß nur nach der ersten, zweiten oder dritten Reaktion abläuft.

In Tabelle 1 sind die Werte für die spezifische Oberfläche und den Gehalt an Silanol-Gruppen in den maximal hydroxylierten Ausgangsproben sowie Angaben über die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Oberflächenverbindungen zusammengestellt. Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß die auf der Oberfläche fixierten Chlor- und Vanadin-Mengen wie auch deren Verhältnis in weiten

Tabelle 1

Strukturelle und chemische Charakteristik maximal hydroxylierter und anschließend mit VOCl_3 -Dämpfen modifizierter SiO_2 Muster

Muster	$S/m^2 \text{ g}^{-1}$		[Cl]	[V]	[Cl]	$\alpha(\text{OH})_{\text{Ausg.}}$	$\alpha(\text{OH})_{\text{reag.}}$	$\frac{\alpha(\text{OH})_{\text{reag.}}}{\alpha(\text{OH})_{\text{Ausg.}}}$
	Ausg.	modif.	mg	at/g	[V]	mg äq/g		
Aerosil	273	238	0,89	1,08	0,83	2,52	2,35	0,93
Vulkasil	161	154	0,92	0,66	1,39	1,81	1,06	0,58
Silikagel	229	215	1,43	0,91	1,57	1,82	1,30	0,78
Porosil	187	43	0,64	0,32	2,00	2,02	0,32	0,16

Grenzen variieren. Das Vorhandensein von Chlor in allen Mustern gestattet die Eliminierung bzw. die Annahme einer nur geringfügigen Umsetzung nach der unter gleichzeitiger Teilnahme aller dreier Chloratome aus dem VOCl_3 -Molekül verlaufenden Reaktionen. Das Verhältnis Cl/V hat bei Porosil den Wert 2 und setzt einen Reaktionsverlauf nach Gleichung (1) voraus, während der sich dem Wert 1 nähernde Wert dieses Verhältnisses bei Aerosil auf einen vorwiegenden Reaktionsablauf nach Gleichung (2) hinweist. Für die Vulkasil- und Silikagel-Muster sind wahrscheinlich Umsetzungen nach den konkurrierenden Gleichungen (1) und (2) anzusetzen. Während für Silikagel anzunehmen ist, daß beide Reaktionen in fast gleichem Maße vertreten sind, überwiegt bei Vulkasil die zweite Reaktion. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kolzov [9]. Nach diesen Autoren bilden sich auf der maximal hydroxylierten Silikagel-Oberfläche nach dem Kontakt mit VOCl_3 -Dämpfen nur drei funktionell gebundene Vanadin-Reste.

Die Menge der umgesetzten OH-Gruppen läßt sich auf Grund des Verhältnisses

$$\alpha(\text{OH})_{\text{reag.}} = 3[\text{V}] - [\text{Cl}]$$

berechnen, wo [V] und [Cl] die entsprechenden Mengen Vanadin und Chlor, ausgedrückt in mg äq/g SiO_2 , die auf der Oberfläche fixiert sind, bedeuten. Die Angaben der nach dieser Beziehung gemachten Berechnungen sind in der vorletzten Spalte der Tabelle 1 angeführt, während die letzte Spalte das Verhältnis der umgesetzten zu den vorhandenen (thermogravimetrisch bestimmten) Silanol-Gruppen wiedergibt. Auffällig ist, daß bei allen Mustern, mit Ausnahme von Aerosil, ein wesentlicher Teil der Silanol-Gruppen für die Reaktion unzugänglich bleibt. Das kann auf die Strukturbesonderheiten der Proben zurückgeführt werden, die die Unterschiede in der Topographie der OH-Gruppen auf der Oberfläche bedingen.

Auf Abb. 1 sind die vollständigen Adsorptionsisothermen der Ausgangs- und der modifizierten Proben dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß sich die Ausgangs-

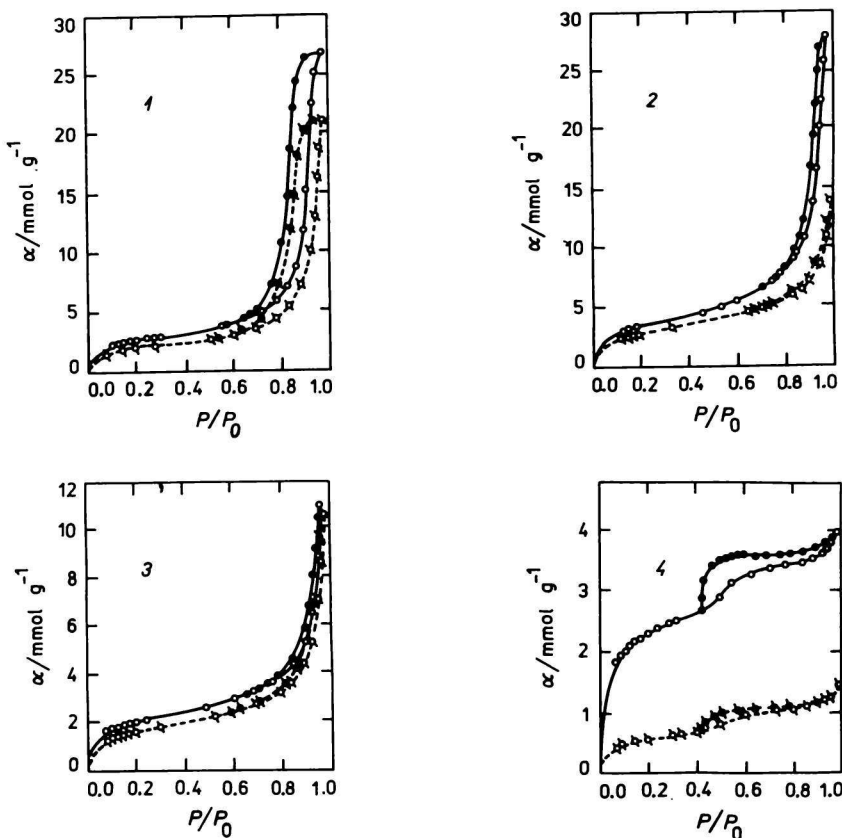


Abb. 1. Adsorptionsisothermen maximal hydroxylierter (Vollinie) und mit VOCl_3 -Dämpfen modifizierter Muster aus Silikagel (1), Aerosil (2), Vulkasil (3) und Porosil (4).

○, □ Adsorption; ●, ■ Desorption.

stoffe in ihrer Porenstruktur unterscheiden. Während z. B. bei Silikagel ein breiter Hysteresisabschnitt auf der Isotherme vom IV-ten Typ (nach der Klassifikation von Brunauer und Mitarb. [16]) vorliegt, sind bei Porosil die charakteristischen Züge einer Mischisotherme vom I-ten und IV-ten Typ zu beobachten. Der Verlauf der Adsorptionsisothermen der modifizierten Muster ist dem der Ausgangsproben analog. Veränderungen der Adsorptionskapazität und des Hysteresisabschnittes bei den modifizierten Silikagel- und Vulkasil-Mustern sind unbedeutend; während Porosil und Aerosil wesentliche Veränderungen aufweisen. Offensichtlich tritt bei letzteren ein „Glätten“ der Oberfläche infolge des Verstopfens eines bedeutenden Anteils enger Poren ein. Auf diese Weise wird ein großer Teil der OH-Gruppen für eine Reaktion unzugänglich.

Auf Grund des bisher Gesagten läßt sich schlußfolgern, daß die Textur der gewonnenen Verbindungen derjenigen der Ausgangsmuster ähnlich ist. Die Porenstruktur des verwendeten Trägers ist von wesentlicher Bedeutung für den Mechanismus der ablaufenden Oberflächenreaktionen.

Es ist interessant zu verfolgen, wie die Packungsdichte der Silanol-Gruppen die Reaktion mit VOCl_3 beeinflusst. In der ersten horizontalen Reihe auf Tabelle 2 sind die Angaben der thermogravimetrischen OH-Gruppen-Bestimmungen ($\alpha(\text{OH})_{\text{Ausg.}}$) in Abhängigkeit von der Glühtemperatur des Vulkasilis zusammengestellt. Die zweite Reihe enthält Angaben über den Gehalt von OH-Gruppen ($\alpha(\text{OH})_{\text{reag.}}$), die auf Grund der Ergebnisse der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von VOCl_3 mit Vulkasil berechnet wurden. Aus dem in der letzten Reihe der Tabelle 2 angegebenen Verhältnis $\alpha(\text{OH})_{\text{reag.}}/\alpha(\text{OH})_{\text{Ausg.}}$ ist ersichtlich, daß nicht alle OH-Gruppen reagieren. Mit Ausnahme des bei 800 °C geglühten Musters sind in allen anderen Fällen nur etwa 60 % der vorhandenen OH-Gruppen in der Lage, an der Oberflächenreaktion teilzunehmen.

Der Vanadin- und Chlor-Gehalt nimmt in den Mustern gesetzmäßig ab. Diese Tatsache ist als natürlich anzusehen, da einer höheren Glühtemperatur eine geringere Konzentration der Silanol-Gruppen, welche für den Ablauf von Oberflächenprozessen verantwortlich sind, entspricht. Die Werte des Verhältnisses $[\text{Cl}]/[\text{V}]$ variieren in engen Grenzen. Für das bei 500 °C geglühte Muster ist ein schwach ausgeprägtes Maximum erkennbar. Daraus kann gefolgert werden, daß der Reaktionsmechanismus nur wenig von der Packungsdichte der Silanol-Gruppen im Vulkasil bestimmt wird. Ein analoger Rückschluß läßt sich für Porosil treffen. Die Versuche ergeben, daß die Konzentration der Oberflächen-OH-Gruppen beim Glühen des Porosils bei 200 bis 400 °C fast um die Hälfte abnimmt. Unabhängig davon bleibt das Verhältnis $[\text{Cl}]/[\text{V}]$ nahezu das gleiche wie bei 200 °C.

Tabelle 2

Gehalt an Vanadin und Chlor, Verhältnis $[\text{Cl}]/[\text{V}]$ und Gegenüberstellung der thermogravimetrisch bestimmten und der nach den Produkten der Reaktion zwischen VOCl_3 und Vulkasil berechneten OH-Gruppen-Gehalte in Abhängigkeit von der Glühtemperatur

Temperatur/°C	200	300	400	500	600	700	800
$[\text{V}]/(\text{mg at g}^{-1})$	0,66	0,62	0,59	0,45	0,39	0,33	0,28
$[\text{Cl}]/(\text{mg at g}^{-1})$	0,92	0,88	0,83	0,70	0,55	0,49	0,40
$[\text{Cl}]/[\text{V}]$	1,39	1,42	1,41	1,56	1,41	1,48	1,43
$\alpha(\text{OH})_{\text{Ausg.}}/(\text{mg äq g}^{-1})$ (thermogr.)	1,93	1,70	1,52	1,19	1,05	0,82	0,60
$\alpha(\text{OH})_{\text{reag.}}/(\text{mg äq g}^{-1})$ ($3[\text{V}] - [\text{Cl}]$)	1,06	0,98	0,94	0,65	0,62	0,50	0,44
$\alpha(\text{OH})_{\text{reag.}}/\alpha(\text{OH})_{\text{Ausg.}}$	55	58	63	56	58	61	74
%							

Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse lassen sich folgende wesentliche Aspekte bei der Substitution der Oberflächen-OH-Gruppen durch VOCl_3 zusammenfassen: Bei den maximal hydroxylierten Mustern aus amorphem SiO_2 , mit Ausnahme von Aerosil, verläuft die Reaktion zwischen den Silanol-Gruppen und den VOCl_3 -Dämpfen unvollständig. Eine wesentliche Bedeutung für den Reaktionsmechanismus haben die Strukturbesonderheiten der Ausgangsstoffe. Die durch Wärmebehandlung erzielte Packungsdichte der Silanol-Gruppen auf der Vulkasil-Oberfläche kann keine vollständigere quantitative Substitution der OH-Gruppen durch VOCl_3 garantieren. Das unterstreicht die Tatsache, daß die Topographie der Silanol-Gruppen auf der Oberfläche, die durch zwei Hauptfaktoren bestimmt wird, nämlich ihrer Packungsdichte und der Art des Trägers, von entscheidender Bedeutung für die ablaufenden Oberflächenprozesse ist. Durch die Auswahl eines SiO_2 mit entsprechender Porenstruktur und durch Glühen des SiO_2 kann eine gewünschte Konzentration der Silanol-Gruppen und darauf basierend eine zielgerichtete Verteilung der aktiven Phase auf der Oberfläche erreicht werden.

Literatur

1. Böhm, H. P., *Adv. Catal.* 16, 179 (1966).
2. Aleskovskij, V. B., *Stechiometrija i sintez tverdych soedinenij*. Nauka, Leningrad 1976.
3. Pak, V. N., *Zh. Fiz. Khim.* 49, 2938 (1975).
4. Pak, V. N. und Kostikov, Ju. P., *Zh. Prikl. Spektroskop.* 26, 755 (1977).
5. Čirkov, N. M., Matkovskij, P. E. und Djačkovskij, F. S., *Polimerizacija na kompleksnych metalloorganičeskich katalizatorach*. Chimija, Moskau 1976.
6. Damjanov, D., Velikova, M. und Petkov, L., *Eur. Polym. J.* 15, 233 (1979).
7. Mehandžiev, D., Angelov, S. und Damjanov, D., *Proc. IInd Symp. Sci. Bases Prep. Heter. Catalysts*, Louvain 1978.
8. Krauss, H. L. und Schmidt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392, 258 (1972).
9. Malygin, A. A., Vokova, A. N., Kolzov, S. I. und Aleskovskij, V. B., *Zh. Obščh. Khim.* 43, 1436 (1973).
10. Kolzov, S. I., Malygin, A. A., Vokova, A. N. und Aleskovskij, V. B., *Zh. Fiz. Khim.* 47, 988 (1973).
11. Hanke, W., Bienert, R. und Jerschkewitz, H. G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414, 109 (1975).
12. Hanke, W., Heise, K., Jerschkewitz, H. G., Lischke, G., Öhlmann, G. und Parlitz, B., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 438, 176 (1978).
13. Damjanov, D. und Obretenov, Z., *Jahrbuch der Chem.-Technol. Hochschule (Burgas)* 12, 159 (1977).
14. Damjanov, D. und Ivanov, I., *Materialien der 2. nationalen Konferenz junger Wissenschaftler und Fachleute „Erdöl und Chemie“*, Burgas 1978, Bd. 1, S. 209.
15. Pak, V. H., *Zh. Fiz. Khim.* 50, 1404 (1976).
16. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S. und Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 1723 (1940).