

# Uniforme heterogene Katalysatoren – die Rolle der Festkörperchemie bei der Katalysatorentwicklung\*\*

Von John M. Thomas\*

Allgemein wird angenommen, daß heterogene Katalysatoren Mehrphasen- und/oder Mehrkomponentensysteme sind. Dies trifft häufig zu und ist einer der Gründe dafür, daß es so schwierig ist, die Faktoren, die die Wirkungsweise dieser Katalysatoren bestimmen, zu entwirren. Es gibt allerdings eine große Klasse heterogener Katalysatoren, in denen der Festkörper einphasig ist und bei denen die Aktivitätszentren gleichmäßig über das gesamte Materialinnere verteilt sind. Dies sind zum einen Zeolithe und viele andere mikroporöse Katalysatoren und zum anderen Mischmetalloxide, in denen die Nicht-Stöchiometrie untrennbar mit der Katalyse verbunden ist. Diese grobe Klassifizierung ist äußerst nützlich: Die Wirkungsweise bekannter Katalysatoren kann erklärt und neue Katalysatoren können gezielt entwickelt werden; ferner werden die unzähligen Methoden der Festkörperchemie und -physik, die oft als nicht anwendbar auf die subtilen und speziellen Probleme der Oberflächenchemie angesehen werden, bedeutsam für die Untersuchung von Struktur und Eigenschaften erprobter uniformer heterogener Katalysatoren sowie für die Entwicklung und Synthese neuer Katalysatoren. Dieser Beitrag, der Analogien mit der Chemie von Enzymen aufzeigt und Rückschlüsse hieraus zieht, konzentriert sich weitgehend auf die katalytischen Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen mit Zeolithen, Tonmineralien, mikroporösem  $\text{AlPO}_4$  und einer Vielzahl von Metalloxiden.

## 1. Was ist ein uniformer heterogener Katalysator?

Jeder Chemiker weiß, daß es eine große Klasse heterogener Katalysatoren gibt, die chemische Umwandlungen an ihrer *äußeren Oberfläche* beschleunigen. Im Grundstudium lernt man, daß z. B. bei der katalytischen Synthese von Ammoniak aus  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  oder beim Fischer-Tropsch-Verfahren, bei dem eine Mischung aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  in Kohlenwasserstoffe und Alkohole überführt wird, die Reaktion an der Oberfläche von Eisen bzw. Cobalt abläuft. Man nimmt an, daß diese Oberflächen atomar wie die vergrößerten Oberflächen eines Opals aussehen (Abb. 1). Viele bekannte katalytische Reaktionen laufen an Oberflächen ab (Tabelle 1), so daß klar ist, daß die detaillierte Kenntnis der äußeren Oberflächen den Schlüssel zum tieferen Verständnis der Feinheiten dieser Klasse von Katalysatoren birgt. Weniger ist ins Bewußtsein der meisten Chemiker gedrungen, daß es eine gleich große Klasse heterogener Katalysatoren gibt, bei denen alle oder fast alle Atome *im Inneren* des Festkörpers entweder direkt oder indirekt am entscheidenden Schritt der Katalyse beteiligt sind. Bekannte Beispiele sind die Zeolithe<sup>[1–6]</sup>, Tonmineralien<sup>[7–12]</sup> und „Pillar“-Tonmineralien<sup>[13–17]</sup>; bei den letztgenannten Materialien handelt es sich um Tonmineralien, deren Schichten sozusagen durch „Abstandshalter (Pillars) verstrebt“ sind. Eine große Zahl von Oxiden<sup>[18–24]</sup>, ein-

schließlich der in Tabelle 1 aufgeführten, gehört ebenfalls in diese Kategorie.

In Zeolithen und anderen verwandten mikroporösen Festkörpern<sup>[25–29]</sup>, z. B. in denen, die sich von kristallinem  $\text{AlPO}_4$  niedriger Dichte und im Gerüst metallsubstituierten Varianten von  $\text{AlPO}_4$  und  $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$  ableiten, sind alle Atome im Inneren des Festkörpers zugleich auch Oberflä-

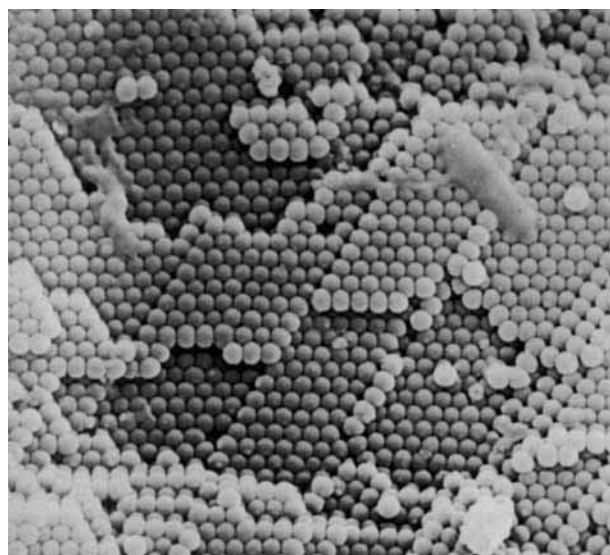


Abb. 1. Man nimmt an, daß die Oberfläche eines Metallkatalysators wie diese rasterelektronenmikroskopisch vergrößerte Oberfläche eines Opals aussieht. Man stelle sich dabei vor, daß jedes kugelförmige  $\text{SiO}_2$ -Teilchen ein Atom repräsentiert, und man beachte die einatomigen Stufen (Terrassen), die Kinken in den Stufen und die Tendenz einiger Atome, einzeln, paarweise oder als zweidimensionale Cluster von zwölf oder mehr Atomen an die darunterliegende Struktur gebunden zu sein. Antiphasengrenzen, Leerstellen und sogar Verunreinigungen sind ebenfalls vorhanden. Die  $\text{SiO}_2$ -Partikel haben einen Durchmesser von ca. 5000 Å. Aufnahme: J. V. Sanders.

[\*] Prof. Dr. J. M. Thomas  
Davy Faraday Research Laboratory  
The Royal Institution of Great Britain  
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)

[\*\*] Dieser Aufsatz basiert zum Teil auf der Hund-Klemm-Vorlesung am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart (20. Mai 1987) sowie auf Vorträgen am Institut für Grundlagen der Chemie in Kyoto (14. Juni 1988), am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin (12. Mai 1987) sowie an der Universität von Kalifornien in Berkeley (19. April 1988).

Tabelle 1. Zwei Klassen heterogener Katalysatoren.

Zusammensetzung des Katalysators	katalysierte Reaktion	Entwicklungsstadium [a]	Zusammensetzung des Katalysators	katalysierte Reaktion	Entwicklungsstadium [a]
<b>Kategorie 1: Ungleichmäßige Verteilung der aktiven Zentren, Katalysator besteht oft aus mehreren Komponenten und Phasen</b>			<b>Kategorie 2: Gleichmäßige Verteilung der strukturell äquivalenten aktiven Zentren in einem einphasigen Festkörper</b>		
Cobalt und andere Übergangsmetalle auf verschiedenen Trägern (Fischer-Tropsch-Reaktion)	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \begin{cases} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} \end{cases}$	T	Zeolith ZSM-5 (H <sup>+</sup> -Form) (Ethylbenzol-Synthese, Mobil-Badger-Prozeß)	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	T
Kupfer auf ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ICI-Methanol-Synthese	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	T	ZSM-23 oder Theta-1 (Zeolithe in H <sup>+</sup> -Form)	Alkylierung von Benzol	L
Nickel auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Methanbildung)	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	T	SAPO-5 (oder 11) (Siliciumaluminiumphosphat)	Methanol-Olefin-Umwandlung	L
Eisen mit Spuren von Al, Si, K (Haber-Prozeß)	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	T	ZSM-5 (H <sup>+</sup> -Form)	Methanol-Benzin-Umwandlung	T
Rhodium (und Platin und Palladium) auf Ceroxid und Cordierit (Auto-Katalysator)	$\begin{aligned} \text{CO} + \text{NO} &\rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 \\ \text{C}_x\text{H}_y + \text{O}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO} + \text{O}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 \end{aligned}$	T	La <sup>3+</sup> -ausgetauschter Zeolith Y	Cracken und Hydrocracken von Öl	T
Palladium auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{CH}_4 \xrightarrow{101} \text{CH}_3\text{OH}$	T	Zeolith Rho (oder ZSM-5) (H <sup>+</sup> -Form)	$\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HN}(\text{CH}_3)_2$	L
Silberpulver	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{101} \text{HCHO}$	T	Zeolith ZSM-5 (H <sup>+</sup> -Form)	Synthese von <i>para</i> -Xylol durch Xylol-Isomerisierung und Toluol-Disproportionierung	T
Silber auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Chlorid	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{101} \text{H}_2\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2$	T	Al <sup>3+</sup> -ausgetauschter Montmorillonit und Pillar-Tonmineralien	Produktion von <i>tert</i> -Butylmethylether aus MeOH und 2-Methylpropen	L
Wolframoxid auf Kieselgel (Olefin-Metathese)	$\begin{aligned} \text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{CH}_2 &\rightarrow \\ \text{C}_2\text{H}_4 + \text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4 &\end{aligned}$	T	Ti-Silicalit	Synthese von Hydrochinon aus Phenol und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	T
			Ti-Silicalit	Synthese von Propenoxid aus Propen und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	L
			Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (oder Bi <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> oder Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )	Selektive Oxidation von Propen zu Acrolein Selektive Ammoxidation von Propen zu Acrylonitril	T
			Ba <sub>2</sub> Bi <sub>2-x</sub> La <sub>x</sub> O <sub>6-y</sub>	Selektive Oxidation von Propen zu 1,5-Diolefinen und Benzol	L

[a] T = technisch realisiert; L = im Labormaßstab demonstriert.

chenatome, da sie gasförmigen Reaktanten, die in die 3 bis 8 Å großen Öffnungen der Käfige und Kanäle eindringen können, zugänglich sind. Gleichmaßen liegen in Schicht-Aluminosilicat-Katalysatoren (Tonmineralien) die aktiven Zentren in für Reaktanten zugänglichen interlamellaren Bereichen. Und in Pillar-Tonmineralien liegen die aktiven (sauen) Zentren an den Wänden der Pillars, deren primäre Aufgabe darin besteht, die Nutzbarkeit des Katalysators durch Vergrößerung und Aufrechterhaltung des Schichtabstands zu erhöhen.

Die ternären Oxide, die effiziente Katalysatoren für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen, z. B. Propen, sind – die Bismutmolybdänoxide sowie die Calciummanganate<sup>[24]</sup> und andere Perowskite<sup>[30]</sup> gehören in diese Klasse –, reagieren unter sakrifiziellen Sauerstoffverlust. Experimente<sup>[22]</sup> mit isotoptenmarkierten Reaktanten oder festen Katalysatoren bewiesen, daß Gerüstsauerstoffatome vom Katalysator abgegeben werden, wodurch dieser – zumindest vorübergehend – zu einem nicht-stöchiometrischen Oxid wird. Der gasförmige Sauerstoff, der als einer der Reaktanten anwesend ist, wird dann vom Katalysator aufgenommen und gleicht dessen Anionendefizit aus. Dieser Cyclus wiederholt sich so lange, wie der Katalysator

aktiv ist. Die Hypothese, daß bestimmte selektive Oxidationskatalysatoren auf diese Weise arbeiten, wurde erstmals 1954 von Mars und van Krevelen eindeutig artikuliert<sup>[18]</sup>.

Sowohl bei Zeolithen und Pillar-Tonmineralien als auch bei Oxidkatalysatoren, die Sauerstoffatome aus dem Gerüst abgeben können, ist *der ganze Festkörper – die Oberfläche und das Innere – von zentraler Bedeutung* bei der Katalyse. Darüber hinaus sind in den Zeolith-Katalysatoren die aktiven Zentren, die sich im Innern (und an der Oberfläche) des Festkörpers befinden, gleichmäßig verteilt<sup>[31]</sup>. Alle aktiven Zentren sind den Reaktanten zugänglich. Auch bei den Oxidkatalysatoren mit ihrem sakrifiziellen Sauerstoffverlust sind die Atome im Innern des Materials von entscheidender Bedeutung, da *alle* Sauerstoffatome an den zahlreichen Vorgängen – Abgabe, Aufnahme und Wanderung (Abb. 2) – die bei der Katalyse auftreten, beteiligt sind. Da *jedes* Sauerstoffatom im Festkörper an die Oberfläche wandern und von einem oxidierbaren Kohlenwasserstoff aufgenommen werden kann, sind diese Oxidkatalysatoren ebenfalls als „uniform“ zu bezeichnen. Auch hier liegt eine Gleichverteilung aller an der Katalyse beteiligten Spezies innerhalb des Festkörpers vor.

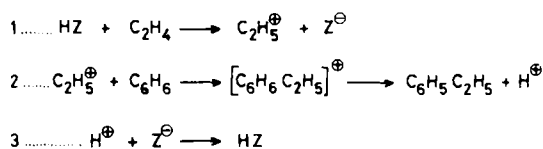
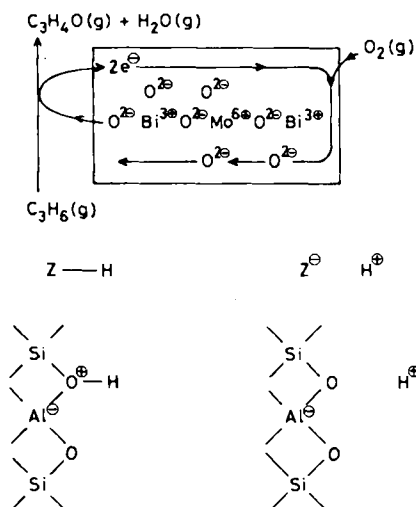


Abb. 2. Oben: Gewisse Oxide (z. B. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) geben ihre Sauerstoffatome aus dem Gerüst an den Kohlenwasserstoff ab, der selektiv oxidiert wird (z. B. Propen zu Acrolein). Zugleich können sie Sauerstoff aus der Gasphase aufnehmen, d. h. sie sind flexible Überträger von Sauerstoff. Unten: Zeolithe können in ihrer protonierten Form HZ (siehe Abschnitt 2) – analog – als Überträger von Protonen angesehen werden. Bei der durch ZSM-5 (oder einen anderen Zeolith) katalysierten Synthese von Ethylbenzol wird in Reaktion 1 von Ethen ein Proton aufgenommen und in Reaktion 2 ein anderes Proton aus dem Addukt [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> abgegeben.

Wir verstehen nun die wesentlichen Unterschiede zwischen einem Metall, einer Legierung und anderen heterogenen Katalysatoren, die in Kategorie 1 in Tabelle 1 fallen, und jenen, die zur Kategorie 2 gehören. Die Reaktionen der Katalysatoren der Kategorie 1 finden nur auf der äußeren Oberfläche statt, und es gibt zahlreiche experimentelle Beweise dafür, daß nur ein kleiner Bruchteil dieser äußeren Oberfläche am katalytischen Prozeß beteiligt ist. Diese Oberflächen sind, katalytisch gesehen, nicht uniform. Katalysatoren der Kategorie 2 bewirken jedoch chemische Umwandlungen unter Beteiligung der gleichmäßig im Innern der Festkörper verteilten Atome.

### 1.1. Hinweise aus Enzymologie und Organometallchemie

An dieser Stelle ist es wichtig, auf die Verwandtschaft zwischen technischen Katalysatoren der Kategorie 2 (siehe Tabelle 1) und biologischen Katalysatoren (Enzymen) hinzuweisen. Seit der klassischen Arbeit von Phillips<sup>[33]</sup> in diesem Laboratorium über die Wirkungsweise von Lysozym ist bekannt, daß die aktiven Zentren von Enzymen taschen- oder spaltförmig sind. Die Taschen oder Spalten werden von einer Reihe von Aminosäuren mit genau festgelegter Sequenz (und damit Konformation) zur „Bearbeitung“ der Substrate gebildet. Jedes Enzymmolekül hat eine wohldefinierte dreidimensionale Struktur. In einem Kristall oder quasi-kristallinen Verband eines Enzyms sind die aktiven Zentren räumlich gleichmäßig verteilt<sup>[34]</sup>. Genau aus diesem Grund wissen wir, dank der Röntgenstrukturanalyse, so viel und im atomaren Detail über die Natur

der aktiven Zentren in vielen Enzymen. Die Gleichförmigkeit der Enzyme ermöglicht die Aufklärung der dreidimensionalen Struktur durch Röntgenbeugungsanalyse (und seit neuem in begrenztem Maße durch NMR-Spektroskopie). Heutzutage können die einzelnen Aminosäuren im aktiven Zentrum durch ortsspezifische Mutagenese modifiziert werden<sup>[35,36]</sup>; die subtilen Veränderungen zeigt anschließend die Röntgenstrukturanalyse, und die Auswirkungen auf den katalytischen Prozeß – Aktivitäts- und Selektivitätsänderungen – können durch enzymologische Standardtests geprüft werden. Der springende Punkt hierbei ist, daß aufgrund der strukturellen Gleichförmigkeit die aus Röntgenbeugungsuntersuchungen abgeleitete dreidimensionale Struktur sofort Auskunft über mechanistische und andere mit der katalytischen Wirkung verbundene Gesichtspunkte gibt (Abb. 3).

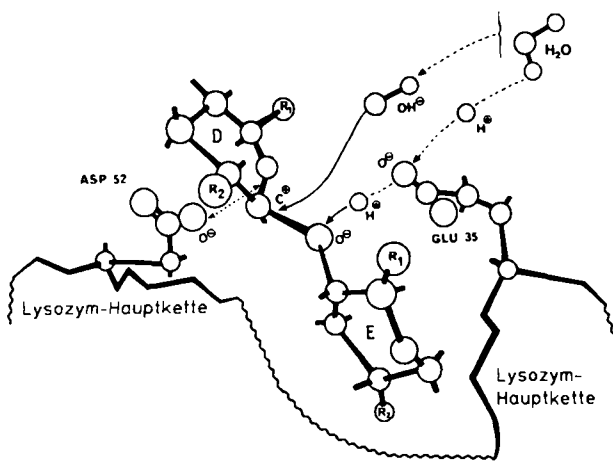


Abb. 3. Mechanismus der katalytischen Hydrolyse eines Polysaccharids durch Lysozym, wie er nach der klassischen Röntgenstrukturanalyse von Phillips<sup>[33]</sup> formuliert wurde (schematisch).

Aufgrund des beträchtlichen Fortschritts, der in der letzten Zeit, vor allem dank LEED (Low Energy Electron Diffraction), auf dem Gebiet der zweidimensionalen Kristallographie erzielt wurde<sup>[37,38]</sup>, könnte man annehmen, daß wir heute über die Wirkungsweise von Katalysatoren der Kategorie 1 soviel wissen wie über die von Enzymen. Auf jeden Fall ist man der Aufklärung der Strukturen an Metalloberflächen von Katalysatoren einige Schritte näher gekommen. Eine kleine Auswahl in jüngerer Zeit charakterisierter<sup>[39]</sup> oberflächengebundener metallorganischer Fragmente ist in Abbildung 4 gezeigt. Für fast jede dieser Strukturen existieren Analoga im dreidimensionalen Festkörperverband von Organometallverbindungen. Trotz dieser Einblicke in die atomare Struktur der Oberflächenspezies auf Metall- und Legierungskatalysatoren sind unsere Kenntnisse über die Funktionsweise heterogener Katalysatoren der Kategorie 1 noch immer dürftig. Und die Ursache hierfür liegt, wie vor allem Somorjai<sup>[37]</sup> und Yates<sup>[40]</sup> und ihre Mitarbeiter gezeigt haben, darin, daß diese Oberflächenspezies (in der chemisorbierten Phase) nur Zuschauer sind – sie nehmen nicht an entscheidenden Schritten der Katalyse teil. Die Struktur der Oberflächenphase zu kennen, ist von geringem Wert, wenn diese Phase nur eine untergeordnete oder gar keine Rolle beim katalytischen Geschehen spielt und sie lediglich die Oberfläche rauher (weniger „uniform“) macht. Obgleich uns also die

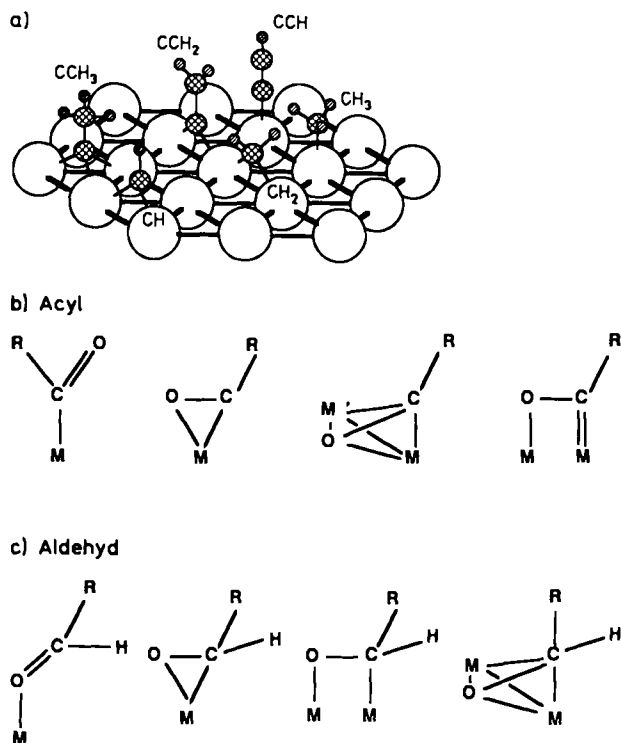


Abb. 4. Eine Auswahl einiger oberflächengebundener Kohlenwasserstofffragmente (a) und anderer an die Oberfläche eines Metalkatalysators gebundener Moleküle (b, c) [37, 39].

Oberflächenchemie und -physik heute ermöglichen, die strukturellen Details zweidimensionaler Phasen zu charakterisieren und wir wissen, daß sie das Bindungsmuster einer Vielzahl von Organometallverbindungen widerspiegeln<sup>[39a]</sup>, ist dies trotzdem nicht genug, um die Katalysatoren der Kategorie 1 vollständig zu verstehen. Man nimmt an, daß nur ein Bruchteil der Oberfläche – und möglicherweise ein kleiner Bruchteil der Atome unterhalb der Oberfläche – an der Katalyse beteiligt ist. Wichtig wäre es, die Struktur der kurzlebigen Zwischenstufen, die an den reaktiven Stellen gebildet werden, zu kennen; mit den derzeit verfügbaren Oberflächenanalysemethoden können diese Strukturen allerdings nicht bestimmt werden<sup>[41]</sup>.

Anders ist die Situation bei Katalysatoren der Kategorie 2, die wir „uniforme“ heterogene Katalysatoren nennen wollen. Da die Gesamtstruktur von fundamentaler Bedeutung für den katalytischen Vorgang ist, ermöglicht ihre Kenntnis nicht nur ein Verständnis der Katalyse auf atomarer Ebene, sondern zeigt zugleich neue Wege der Katalysatorentwicklung auf. Genau dies wurde bereits bei enzymatischen Reaktionen erreicht, wie z. B. neuere Arbeiten von *Fersht, Blow et al.* zeigen<sup>[35, 36]</sup>. *Bender, Breslow, Lehn, Tabushi* und andere haben gezeigt, daß Analoga von Enzymen, z. B. auf Basis von Cyclodextrinen, das katalytische Verhalten von Enzymen imitieren. Derartige Katalysatoren sind jedoch homogen und werden hier nicht betrachtet.

Obgleich es vorteilhaft ist, daß die Kenntnis der dreidimensionalen Gesamtstruktur eines uniformen heterogenen Katalysators den Schlüssel zum tieferen Verständnis ihrer Wirkungsweise und zur Planung besserer Katalysatoren liefert, muß dennoch hervorgehoben werden, daß es selten gelingt, für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle von den zahlreichen Katalysatoren dieser Kategorie zu erhalten. (Dieses Problem plagt häufig auch die

Protein-Kristallographen, die viel Zeit und Mühe investieren, Kristalle guter Qualität zu züchten.) In den weitaus meisten Fällen bilden die uniformen anorganischen Katalysatoren polykristalline Phasen, die katalytisch aktiv sein können aber nicht müssen. Glücklicherweise sind Methoden entwickelt worden<sup>[4, 42]</sup>, die einzeln oder in Kombination die Strukturbestimmung polykristalliner Materialien ermöglichen (Tabelle 2). Einige dieser Methoden lassen

Tabelle 2. Methoden, die einzeln oder in Kombination zur Strukturaufklärung polykristalliner Katalysatoren verwendet werden [a].

Hochauflösende Elektronenmikroskopie
Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung
Rietveld-Pulverprofilanalyse
Hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie [b]
EXAFS [c]
Differentielle anomale Röntgenbeugung

[a] Einige dieser Methoden können zusammen mit anderen Methoden wie der unelastischen Neutronenstreuung oder der Diffusreflexions-Infrarotspektroskopie unter in-situ-Bedingungen angewendet werden. [b] Unter Nutzung verschiedener Kernsorten. [c] Extended X-ray Absorption Fine Structure.

sich seit kurzem sogar unter in-situ-Bedingungen anwenden. Da enzymatische Reaktionen bei Raumtemperatur oder leicht darüber oder darunter ablaufen, können Röntgenmethoden und andere Techniken leicht so modifiziert werden, daß sie unter in-situ-Bedingungen (in vitro) funktionieren. Reaktionen mit uniformen heterogenen Katalysatoren jedoch verlaufen nahezu ausnahmslos bei hohen Temperaturen und oft unter hohem Druck. Es ist deshalb keine leichte Aufgabe, in-situ-Methoden zur Strukturaufklärung zu entwickeln. Zwar sind ermutigende Fortschritte erzielt worden, doch ist es, wie bei homogenen Reaktionen in der Gasphase, ungeheuer schwierig, Übergangszustände im Femtosekundenbereich zu untersuchen. Das einzige Verfahren, mit dem gegenwärtig Oberflächenprozesse zeit aufgelöst untersucht werden können, ist die Frequenzsummenerzeugungs-Methode<sup>[43]</sup>.

## 2. Uniforme Zeolith-Katalysatoren

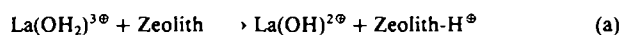
Aufgrund ihrer Struktur, Kristallinität und variablen Stöchiometrie haben Zeolith-Katalysatoren eine genau definierte Verteilung der Porengröße, eine hohe und regulierbare Acidität (siehe unten) sowie sehr große Oberflächen (typisch sind  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Der größte Teil der Oberfläche (ca. 90%) befindet sich, je nach Kristallinität, im Innern und kann über Öffnungen mit gut definierten Abmessungen erreicht werden. Zeolith-Katalysatoren sind auch thermisch stabil (z. B. überstehen sie Erhitzen in Luft bis auf ca.  $1000^\circ\text{C}$ , wobei die genaue Temperatur von der Zusammensetzung des Zeoliths abhängt).

Die katalytische Aktivität von Zeolithen kann mindestens zwei Ursachen haben: Die eine ist die Brønsted-Acidität der Zeolithe<sup>[1–6]</sup> – diese dient z. B. zur Erzeugung von Carbokationen in Zeolith-Hohlräumen und -Kanälen –, die andere ist die Gegenwart von Übergangsmetall-Kationen<sup>[6, 44–47]</sup>, die in der Mikroumgebung im Innern der Zeolithe Redoxreaktionen ermöglichen. Im folgenden wird vor allem die erstgenannte Ursache diskutiert. (Zeolithe werden auch für andere katalytische Zwecke eingesetzt. Beispielsweise können die Metalle der Platingruppe im null-

wertigen Zustand mehr oder weniger gleichmäßig im Innern eines Zeoliths verteilt werden, wodurch ein difunktionaler Katalysator entsteht. In diesem finden „Säure“-Reaktionen an den sauren Zentren statt und Hydrierungs-/Dehydrierungs-Reaktionen sowie Isomerisierungen an den Metallpartikeln<sup>[47]</sup>. Diese difunktionalen Katalysatoren werden hier nicht weiter behandelt, auch deshalb, weil bei wiederholtem Gebrauch die fein dispergierten Metallpartikel zur Aggregation neigen und dann keine gleichmäßige Verteilung mehr vorliegt.)

Eine der Ursachen der Brønsted-Acidität von Zeolithen ist die Anwesenheit von Heteroatomen (Al, Ga, B, Fe etc.) im SiO<sub>2</sub>-Gerüst<sup>[3]</sup>. Die Situation im Zeolith-Katalysator ZSM-5 faßt Abbildung 5 zusammen<sup>[48]</sup>. Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe in Nachbarschaft zum tetraedrisch koordinierten Al- oder Ga-Atom kann leicht als Proton abgegeben werden, wodurch ein makroanionisches Gerüst zurückbleibt (Abb. 5a rechts). Für diese Beschreibung sprechen IR- und hochauflösende Festkörper-<sup>27</sup>Al-NMR-spektroskopische Befunde<sup>[3,49]</sup> sowie die Ergebnisse von anderen Untersuchungen, die die Konzentration der tetraedrisch koordinierten Al-Atome registrieren. Abbildung 5a zeigt links die katalytische Aktivität einer Reihe von Proben von ZSM-5, die unterschiedliche Anteile eines Heteroelements im SiO<sub>2</sub>-Gerüst enthalten. Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Spaltung von *n*-Hexan eine Reaktion erster Ordnung, ein gutes Maß für die (Brønsted-)katalytische Aktivität des Festkörpers ist. Haag et al.<sup>[3]</sup> haben gezeigt, daß die katalytische Aktivität pro Al-Atom im Gerüst über große Al-Konzentration konstant ist. Die Mikroporosität, betrachtet als Projektion entlang der [010]-Achse (Abb. 5b), ist klar erkennbar.

Eine andere Quelle für Protonen, die Zeolithe zu sehr guten Brønsted-Säure-Katalysatoren machen, ist ein stark polarisierendes Kation, das in bestimmte Zeolith-Hohlräume eingeführt werden kann. Gleichmäßig durch Kationenaustausch verteilte Ionen wie La<sup>3+</sup> oder Ca<sup>2+</sup> führen nach Gleichung (a) zur Freisetzung von Protonen.



Bei tiefen Temperaturen sollte das freigesetzte Proton an ein Gerüst-Sauerstoffatom gebunden sein (Abb. 5c), bei erhöhter Temperatur wäre es frei beweglich.

Die Säure-Katalyse mit Zeolithen, die für die Spaltung und Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen benutzt wird, bildet auch die Grundlage für einige nützliche Synthesen, z. B. die Produktion von Ethylbenzol im industriellen Maßstab (Abb. 2 und 6). Die Poren von ZSM-5 machen diesen uniformen heterogenen Katalysator formselektiv (siehe Abb. 6 unten), was zur äußerst effizienten Erzeugung von Ethylbenzol aus Benzol und Ethen führt. Dies ist das Wesentliche des Mobil-Badger-Verfahrens, das gegenüber dem traditionellen Friedel-Crafts-Verfahren viele Vorteile hat; am wichtigsten ist die hohe Selektivität bezüglich der Bildung des monosubstituierten Produkts.

Bei der Redoxkatalyse im industriellen Maßstab, z. B. der Umwandlung von Phenol in Hydrochinon und von Propen in Propenoxid, wird ebenfalls ein uniformer heterogener Katalysator vom ZSM-5-Typ benutzt<sup>[50]</sup>. Einige Ti<sup>4+</sup>-Ionen sind in das SiO<sub>2</sub>-Gerüst eingebaut; man nimmt

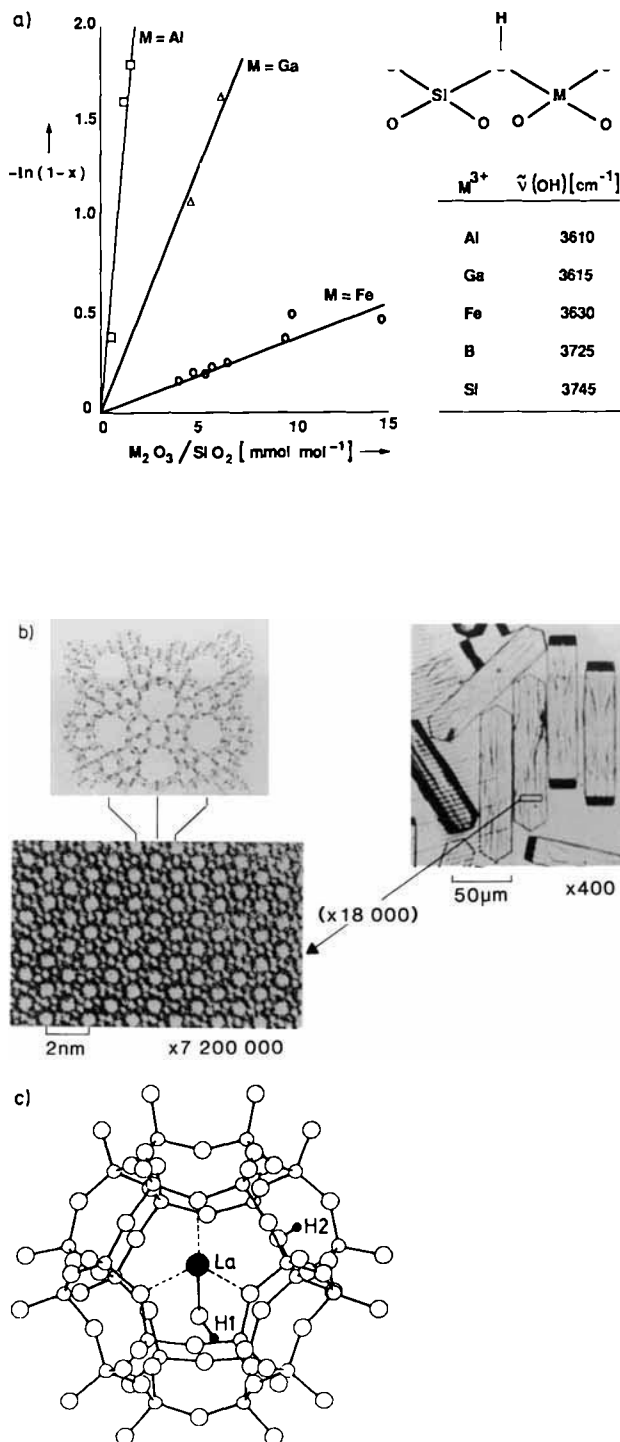


Abb. 5. a) Pentasil wie ZSM-5 sind gute Katalysatoren für die thermische Spaltung von *n*-Hexan. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und der Acidität der an das Heteroatom M gebundenen OH-Gruppe; die Acidität wird von M bestimmt [48].  $x$  = Umsatz. b) Struktur von ZSM-5, betrachtet als Projektion entlang der geraden Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 5.5 Å ([010]-Achse). Die elektronenmikroskopische Aufnahme (unten links) wurde von dem Bereich gemacht, der in der mit einem optischen Mikroskop erhaltenen Aufnahme (oben rechts) gezeigt ist. c) Das katalytisch aktive Zentrum in La<sup>3+</sup>-ausgetauschten Zeolithen Y ist das Proton H2, das bei 5 K an Gerüst-Sauerstoffatome gebunden, bei höheren Temperaturen aber beweglich ist.

an, daß sie die aktiven Zentren sind. Der Umwandlungsmechanismus ist noch nicht ganz geklärt, aber  $>\text{Ti}=\text{O}$ -Gruppen, gleichmäßig im Gerüst verteilt, sollten beteiligt sein<sup>[50]</sup>.

Die Verwandtschaft zwischen Zeolith-Katalysatoren und Enzymen zeigt sich besonders in der Formselektivität. Bei Zeolithen müssen Reaktanten die richtigen Dimensionen haben, um in das Innere (wo sich die Mehrzahl der aktiven Zentren befindet) zu gelangen, und die Produkte

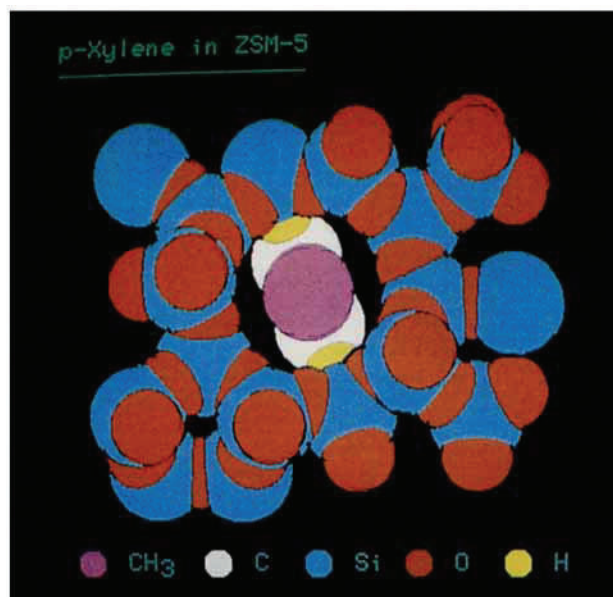
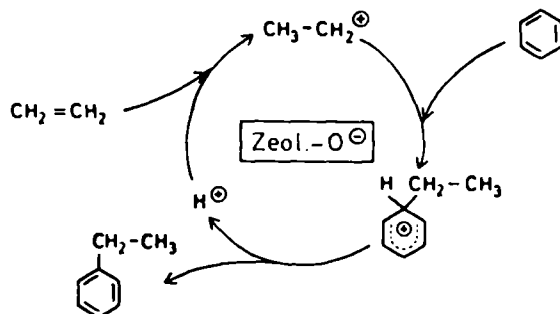


Abb. 6. Oben: Mechanismus der protonenkatalysierten Alkylierung von Aromaten am Beispiel der Synthese von Ethylbenzol an ZSM-5. Mitte und unten: Es ist leichter für *para*-Xylol als für *meta*-Xylol, durch einen ZSM-5-Katalysator zu diffundieren.

müssen den Katalysator wieder verlassen können. Ähnliches gilt für Enzyme: Das Substrat muß zum aktiven Zentrum gelangen und das Produkt muß dieses wieder ungehindert verlassen können.

Besonders gut zur Strukturaufklärung polykristalliner Zeolith-Katalysatoren eignet sich die Rietveld-Pulverprofilanalyse<sup>[51,52]</sup>. Dabei handelt es sich um ein Verfeinerungsverfahren, mit dem durch eine Profilanalyse des Röntgen- oder Neutronendiffraktogramms ein Strukturmodell geprüft und Bindungslängen und -winkel bestimmt werden können. Bei deuterierten  $\text{La}^{3+}$ -enthaltenden Zeolith-Y-Katalysatoren, wie sie für die Spaltung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, konnten *Cheetham, Eddy* und *Thomas* das aktive Zentrum näher charakterisieren<sup>[53]</sup>. Unterhalb ca. 20 K konnte die Position des am Sauerstoffgerüst schwach gebundenen Protons bestimmt werden. Bei höheren Temperaturen (über 300 K) war das Proton wie erwartet frei beweglich. Das Proton an der  $\text{La}^{3+}$ -gebundenen OH-Gruppe konnte ebenfalls leicht lokalisiert werden (siehe Abb. 5c).

Es ist zu erwarten, daß mit der Entwicklung von in-situ-Strukturanalysemethoden bei der Charakterisierung von Zeolith-Katalysatoren ähnliche Fortschritte gemacht werden wie in jüngster Zeit in der Molekularbiologie bei der Aufklärung metallkatalysierter Reaktionen. Nehmen wir z. B. die Arbeit von *Brown et al.*<sup>[54]</sup>. Diese Gruppe untersuchte kristallographisch an Einkristallen wie  $\text{Pb}^{II}$ -Ionen RNA katalytisch depolymerisieren. An Hefe-tRNA zeigten sie, daß mit  $\text{Pb}^{II}$  eine ortsspezifische Spaltung stattfindet. Einkristalle von Hefe-tRNA, die in  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ -Lösung bei pH 5.0 eingelegt waren, ergaben gute Röntgenbeugungsdaten; durch Differenz-Fourier-Analyse konnte die Struktur des  $\text{Pb}^{II}$ -tRNA-Reaktionszentrums ermittelt werden (Abb. 7). Es wurde auch gefunden, daß die Zuckerphosphat-Bindung zwischen den Resten 17 und 18 gespalten wird, wenn Kristalle der Hefe-tRNA mit verdünnten  $\text{Pb}^{II}$ -Lösungen bei pH 7.4 behandelt werden. Bei pH 7.4 ist die Spaltung rasch, bei pH 5.0 sehr langsam. *Brown et al.*<sup>[54]</sup> konnten aufgrund dieser Befunde – wie *Phillips* analog beim Lysozym<sup>[33]</sup> – einen Mechanismus für diese Spaltreaktion vorschlagen.

Bei uniformen heterogenen Katalysatoren wie Zeolithen werden Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen wahrscheinlich keine allzu großen Erfolge zeitigen, da die Materialien zu Mikrokristallinität neigen. Die Rietveld-Pulverprofilanalyse könnte möglicherweise die notwendigen Informationen liefern.

## 2.1. Planung neuer Zeolith-Katalysatoren

Sehr viele (über siebzig) Zeolith-Strukturtypen sind bekannt, und es gibt zahlreiche Synthesewege – hydrothermale und andere mehr oder weniger anspruchsvolle Verfahren – für diese einphasigen mikrokristallinen Katalysatoren. Die Einfachheit der Synthese von Zeolithen ist sicherlich auch ein Grund für ihre weite Verbreitung in der industriellen Katalyse.

Faujasit z. B. ist ein sehr seltenes Mineral: Es tritt nur an einigen wenigen geologischen Standorten auf und auch hier nur in sehr geringen Mengen. Aber die synthetischen Analoga des Faujasits, die Zeolithe X und Y (Abb. 8) sind leicht aus Silicat- oder Aluminatlösungen zugänglich. Zur

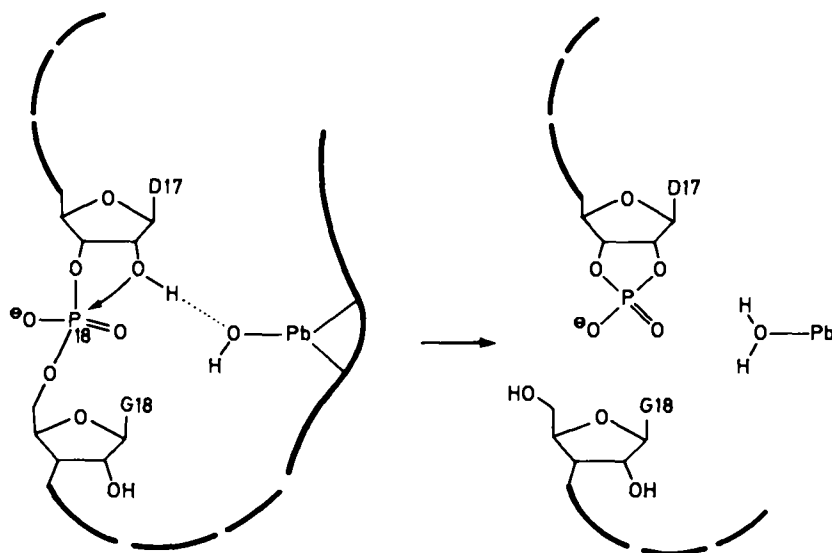


Abb. 7. Mechanismus der  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -katalysierten Spaltung des Zuckerphosphat-Rückgrats von tRNA, vorgeschlagen nach Röntgenbeugungsuntersuchungen [54].

Überführung eines so hergestellten faujasitischen Zeoliths in seine acide Form, um ihn als Brønsted-Katalysator zu verwenden, ist ein Kationenaustausch nötig, wobei  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - oder  $\text{La}^{3+}$ -Ionen (die eine Dissoziation der gebundenen Wassermoleküle verursachen) in die Zeolith-Hohlräume eingeführt werden; auch eine  $\text{NH}_4^+$ -Form kann synthetisiert werden. Die Synthese läßt sich auch direkt in Gegenwart von  $\text{La}^{3+}$  oder anderen polarisierenden Kationen ausführen. In jedem Fall entstehen uniforme heterogene Katalysatoren.

Gerüstzusammensetzung, besonders im Hinblick auf Verlust und Aufnahme von Si-Atomen (Abb. 9).

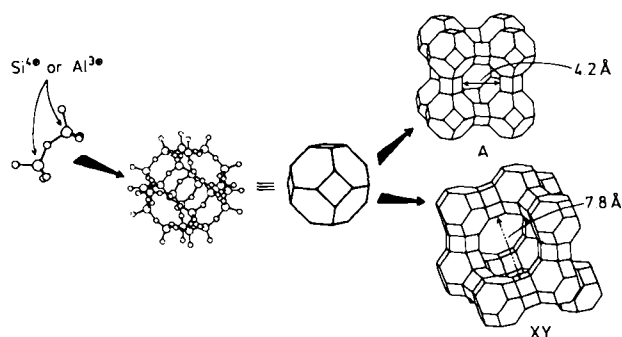


Abb. 8. Aufbauprinzip der Strukturen der Zeolithe A sowie X und Y aus eckenverknüpften Tetraedern  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ).

Das Gerüst einiger Zeolithe, besonders der faujasitischen, kann von niedrigem bis zu hohem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt geändert werden (d. h. von Si/Al-Verhältnissen von 1,0, dem niedrigstmöglichen Verhältnis beim Zeolith X, über 1,5 bis 3,0 (Zeolith Y) bis zu Verhältnissen weit über 100). Dies kann auf mehreren Wegen erreicht werden. Eine Methode geht von gasförmigem  $\text{SiCl}_4$  aus, eine andere von  $[\text{NH}_4]_2[\text{SiF}_6]$ -Lösungen. Nachdem erst ein hohes Si/Al-Verhältnis eingestellt worden ist, können nachträglich wieder in bestimmte Positionen des Gerüsts Aluminium-Ionen eingebaut werden<sup>[55]</sup>. Durch diese Strategie läßt sich das katalytische Verhalten eines bestimmten Zeolithtyps genau abstimmen. Die hochauflösende Festkörper- $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie<sup>[49]</sup> ermöglicht die Bestimmung der

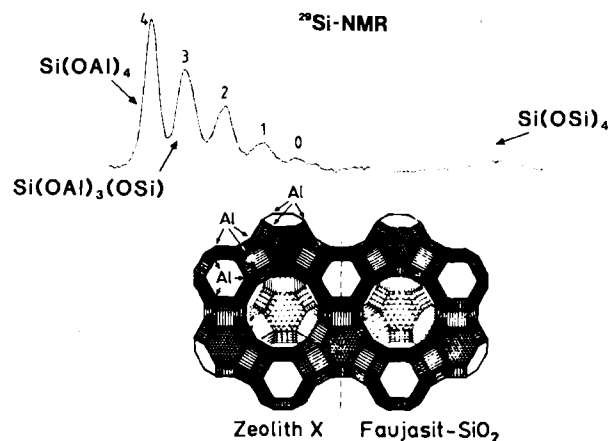


Abb. 9. Ein kristallines faujasitisches Kieselgel (rechts) kann aus den Zeolithen X (links) oder Y durch Behandlung mit  $\text{SiCl}_4$  (Desaluminierung) hergestellt werden. Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Zeoliths X zeigt Signale für  $\text{Si}(\text{OAl})_{4-n}(\text{OSi})_n$ -Gruppen mit  $n=0-4$  in abnehmender Intensität; das Produkt gibt nur ein Signal, da nur  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ -Gruppen vorhanden sind.

Zeolithe bestehen aus wohldefinierten „sekundären Baueinheiten“ (Abb. 10)<sup>[56]</sup>. Faujasitische Zeolithe z. B. bestehen aus einer Kombination von  $\beta$ -Käfigen (beschnittene Oktaeder oder Tetradecaeder) und doppelten Sechsringen (D6R). Die  $\beta$ -Käfige sind wie im Diamantgitter angeordnet. Aber so wie Lonsdaleit (ein seltenes Mineral, Polymorph von Kohlenstoff) eine Variante des Diamants ist, bei der ABAB- anstelle von ABCABC-Stapelung auftritt, können ähnliche polymorphe Formen des Faujasits existieren. Angesichts der Leichtigkeit, mit der irreguläre und reguläre Stapelsequenzen in zeolithischen Festkörpern auftreten<sup>[32,57,58]</sup>, ist zwischen Polymorphie und Polytypie kaum noch zu unterscheiden. Die hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM) hat in den letzten Jahren bisher ungeahnte Feinheiten und Muster in den Strukturen der Zeolithe ans Tageslicht gebracht<sup>[58,59]</sup> und, was besonders wichtig ist, zur Entdeckung zweier neuer Zeolith-Gerüste geführt, die mit Faujasit verwandt sind. Diese beiden ver-



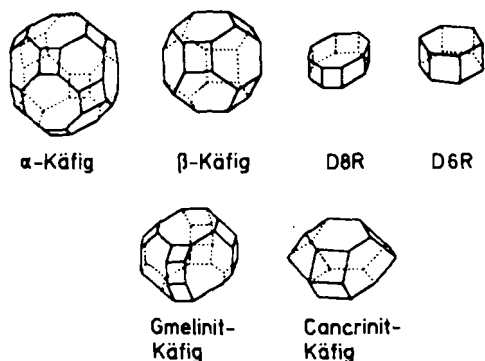


Abb. 10. Eine Auswahl, gezeigt als polyedrische Analoga (vgl. Abb. 8), der sogenannten sekundären Baueinheiten, aus denen viele der häufigeren Zeolithe gebildet sind (D8R und D6R beziehen sich auf doppelte Acht- bzw. doppelte Sechsringe).

wandten Gitter<sup>[60]</sup> neigen zu Verwachsungen (was für viele eng verwandte Festkörper beobachtet wird), und der resultierende Festkörper ist ein allgemein bekannter Katalysator und Adsorbens, Zeolith Beta.

Durch HREM wurde kürzlich noch eine andere neuartige Zeolith-Struktur, ECR-1, entdeckt<sup>[61]</sup>. Diese Struktur entsteht durch eine sich wiederholende Verwachsung von Streifen zweier natürlich vorkommender Mineralien, Mordenit und Mazzit (siehe Abb. 11). Kürzlich wurde aufgrund von Energieberechnungen und anderer Überlegungen zur Stapelung der Schichten erkannt<sup>[62]</sup>, daß es eine

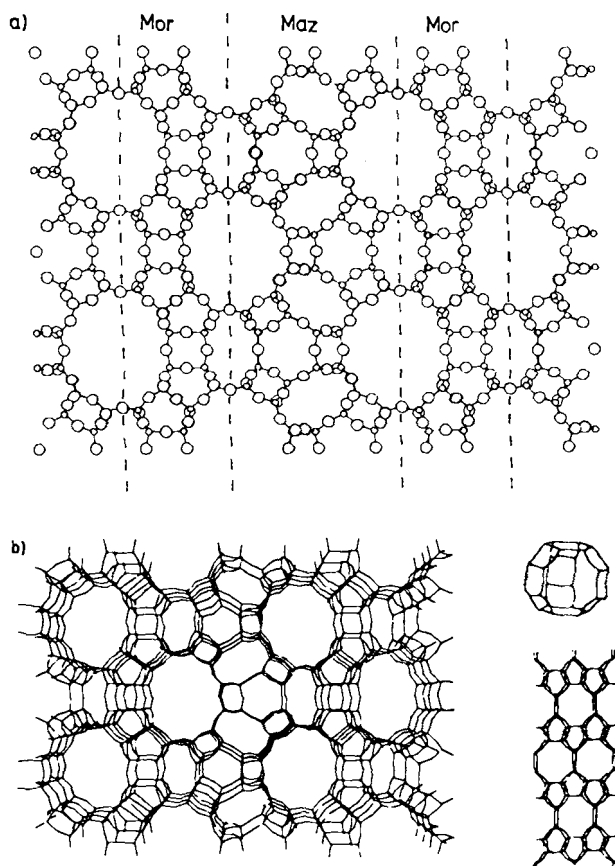


Abb. 11. a) Projektion der Struktur des Zeoliths ECR-1 entlang der *a*-Achse; die Schichten aus Mordenit (Mor) und Mazzit (Maz) sind deutlich zu unterscheiden. Große Kreise stellen O-Atome, kleine Si- und Al-Atome dar. b) Perspektivische Schemazeichnung des ECR-1-Gerüsts (links), der Gmelinit-Käfig, wie er in Mazzit beobachtet wird (rechts oben), und eine Schicht der Mordenit-Struktur (rechts unten).

weitere Variante dieses Zeoliths, DF-1 (Abb. 12) geben sollte. Ob ECR-1, das isoliert und charakterisiert wurde, und DF-1, das nur als theoretisch mögliche Struktur bekannt ist, als Katalysatoren Verwendung finden können, bleibt zu prüfen.

In den Pentasil-Zeolithen können je nach den genauen Synthesebedingungen mehr oder weniger willkürlich Verwachsungen auftreten<sup>[57,63]</sup>; zu dieser Zeolith-Klasse gehört ZSM-5 (Abb. 5) und ein naher Verwandter, ZSM-11 (Abb. 13). Diese Verwachsungen haben beträchtliche Fol-

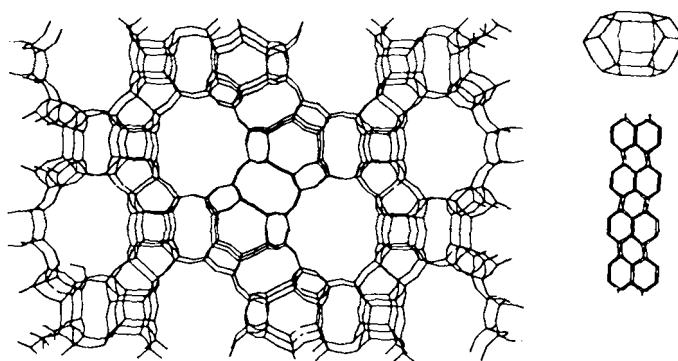


Abb. 12. Links: Perspektivische Schemazeichnung des Gerüsts des theoretisch vorhergesagten [62] neuen Zeoliths DF-1. Rechts oben: Cancrinit-Käfig; rechts unten: Schicht aus Vier-, Fünf- und Sechsringen, die in DF-1 gefunden wird.

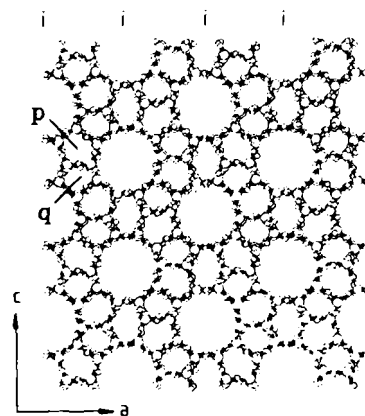


Abb. 13. Oben: Struktur von ZSM-11, einem engen Verwandten von ZSM-5 (vgl. mit Abb. 5b); *i* steht für Inversion, *p* und *q* weisen auf die größeren bzw. kleineren fünfgliedrigen Ringe hin. Unten: Verwachsungen der Zeolithe ZSM-5 (gelb) und ZSM-11 (blau) [5].



gen für die Katalyse. Dieser Punkt sei anhand der Mobil-Synthese von Benzin aus Methanol mit ZSM-5 und ZSM-11 als Katalysatoren veranschaulicht. Die Verteilung der aromatischen Produkte bei dieser Synthese zeigt Abbildung 14. In der Praxis ist diese Kurve jedoch stark von der ZSM-5-Herstellung abhängig. Beim Einsatz von ZSM-11 sind sowohl das Maximum der Verteilungskurve als auch diese selbst zu höheren Kohlenstoffzahlen verschoben;

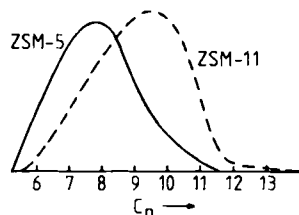


Abb. 14. Typische Verteilung der aromatischen Produkte bei der Umwandlung von Methanol in Benzin an einem ZSM-5- und ZSM-11-Katalysator.

dies liegt daran, daß in ZSM-11 zwei Sorten von Hohlräumen vorliegen, die an den Kreuzungen der Kanäle entstehen. Die einen sind etwa 1,6mal so groß wie die anderen, die wiederum in Volumen und Gestalt genau der einzigen Sorte von Hohlräumen in ZSM-5 gleicht. Form und Größe dieser Hohlräume bestimmen die maximale Abmessung, die Übergangszustände und Zwischenstufen erreichen können<sup>[64,65]</sup>. Die Verschiebung der Verteilungskurve nach höheren  $C_n$ -Werten ist deshalb mit den Feinheiten der Wirkungsweise formselektiver Katalysatoren erklärbar. Der Grund für Schwankungen in der Produktverteilung je nach ZSM-5-Charge können Verwachsungen von ZSM-5 mit ZSM-11 (von dem immer unterschiedliche Anteile mitentstehen) sein. Derartige Verwachsungen konnten kürzlich elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 15).

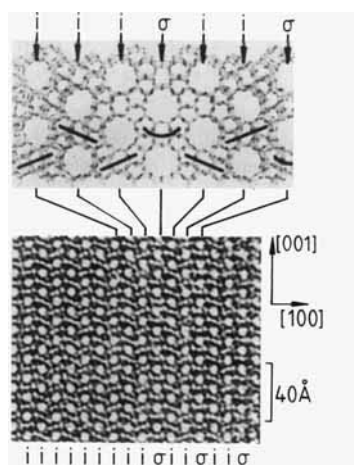


Abb. 15. Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme eines typischen ZSM-5/ZSM-11-Katalysators, der Verwachsungen auf Elementarzelebene enthält. Im völlig geordneten ZSM-11 hängen aufeinanderfolgende Schichten über eine Spiegelbeziehung ( $\sigma$ ) zusammen, wohingegen in ZSM-5 aufeinanderfolgende Schichten über eine Inversion ( $i$ ) in Beziehung stehen.

Viele neue Zeolithe wurden in den letzten Jahren charakterisiert, vor allem dank einer Reihe neuer hervorragender Methoden zur Identifizierung und Strukturbestimmung<sup>[42]</sup>. Außerdem sind einige Methoden, vor allem

NMR-, IR- und Laser-Raman-Spektroskopie, auf Lösungen und Gele anwendbar, so daß man Informationen über die Rolle des organischen Templates bei der Bildung von Käfigen und anderen sekundären Baueinheiten während der Entwicklung der Vorstufen vor der Kristallisation erhalten kann. In diesem Stadium ist es verfrüht, endgültige Schlußfolgerungen ziehen zu wollen. Es hat sich aber bereits deutlich gezeigt, daß sich viele der verwendeten Template, z. B. das Tetraethylammonium-Ion (für die Synthese von Zeolith Beta) oder das Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium-Ion in Natriumaluminat-Natriumsilicat-Lösungen (für die Synthese von ECR-1) während der Synthese verändern. Mehr Arbeit ist nötig, um die Rolle von Templaten zu klären und um die Bedeutung der Ostwald-Reifung und anderer verwandter Prozesse abzuschätzen, bevor man neue Zeolithe gezielt entwerfen und synthetisieren kann.

Einer der faszinierendsten Aspekte kristalliner mikroporöser Festkörper, unter denen Zeolithe und die im nächsten Abschnitt beschriebenen Aluminiumphosphate einen herausragenden Platz einnehmen, ist die große Vielfalt bereits bekannter Gittertypen und die noch größere Zahl theoretisch möglicher. In die Katalogisierung hypothetischer Strukturen ist viel Arbeit gesteckt worden. Dies beginnt bei den Pionierarbeiten von Wells<sup>[66]</sup>, der einer der ersten war, die sich systematisch mit der Analyse dreidimensionaler Netze und Polyeder in Bezug auf anorganische Strukturen beschäftigt haben, auf der Grundlage von vier-eckigen dreidimensionalen Topologien<sup>[67]</sup>. Bei diesen Analysen stehen die tetraedrischen Verknüpfungspunkte von Netzen (Knoten) für die sogenannten „T“-Atome des Zeoliths (Si oder Al, Ga, B usw.), und die Verbindungen zwischen Knoten repräsentieren Sauerstoffbrücken.

## 2.2. Planung neuer Molekularsiebe auf $AlPO_4$ -Basis

In den letzten sechs Jahren wurden viele neue Typen offener Gerüststrukturen entdeckt, was größtenteils den Bemühungen von Wilson, Lok, Flanigen et al. zu verdanken ist. Bei den meisten dieser Strukturen sind die Tetraederplätze hauptsächlich von  $Al^{III}$  und  $P^V$  besetzt, allerdings können auch andere Elemente, z. B. Li, Be, Mg, B, Si und As, in das Gitter eingebaut sein. Aluminiumphosphat kann entweder rein – man spricht dann von  $ALPO$  –, als Metallaluminiumphosphat, wobei das Metall (M) Li, Fe, Mn, Co, Zn und Ni sein kann –  $MAPO$  –, oder als Metallsiliciumaluminiumphosphat –  $MAPSO$  – Strukturen bilden, die ursprünglich bei den zeolithischen Aluminosilicaten (Faujasit, Chabasit, Sodalith, Erionit, Zeolith Rho usw.) gefunden wurden. Recht häufig treten aber auch neuartige Strukturen auf. Diese Materialien wurden unter Verwendung von Ammonium-Ionen und Aminen als Template hergestellt. Typische Template zur Erzeugung großporiger Varianten sind das Tetrapropylammonium-Ion und Tri-*n*-propylamin, mit denen eine bisher unbekannte Kanalstruktur, die als  $ALPO-5$  (Abb. 16 links) bezeichnet wird, hergestellt werden konnte. Der effektive Porendurchmesser ist mit ca. 8 Å etwa so groß wie in der faujasitischen Struktur des Aluminosilicats Zeolith Y. Dort sind ebenfalls zwölf Tetraederplätze kreisförmig um die Porenöffnung herum angeordnet. Kürzlich wurden von Davis et al.<sup>[68]</sup> achtzehngliedrige Ringe in VPI-5, einer neuen  $ALPO$ -

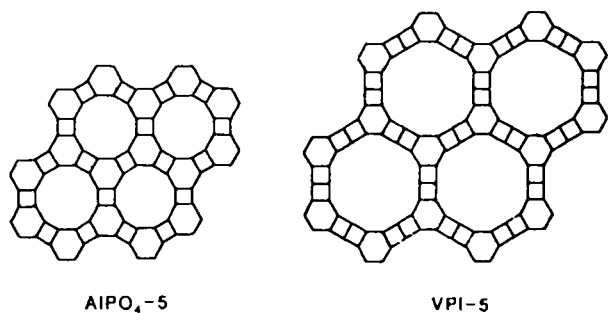


Abb. 16. Schematische Zeichnung der neuen Strukturen ALPO-5 (links) und VPI-5 (rechts).

Struktur, gefunden; die Porendurchmesser liegen bei 12 bis 13 Å (Abb. 16 rechts). Man nimmt an, daß VPI-5 eine aufgeweitete Version von ALPO-5 ist.

ALPOs, SAPOs, MAPOs und MAPSOs mit mittleren Poren (Öffnungen von ca. 6 Å) werden bevorzugt in Gegenwart von Aminen wie z. B. Di-*n*-propylamin gebildet, Analoga mit kleineren Poren (Öffnungen von ca. 4 Å) entstehen in Gegenwart von Isopropylamin, Piperidin oder Chinuclidin; ALPOs mit sehr kleinen Poren (Öffnungen von ca. 3 Å) resultieren bei Anwesenheit von Tetramethylammonium-Ionen bei der ALPO-Herstellung.

Bis jetzt wurde das Katalysepotential dieser neuen, kristallinen, auf  $\text{AlPO}_4$  basierenden Molekularsiebe noch nicht angemessen erforscht. SAPOs sind hervorragend zur Umwandlung von Methanol in Olefine (ohne Bildung von Arenen) geeignet<sup>[69]</sup>; andere Verbindungen sind ebenfalls recht vielversprechend, wie man den Geschwindigkeitskonstanten der Spaltung von *n*-Butan an Molekularsieben (Tabelle 3) entnehmen kann.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten  $k_A$  für die Spaltung von *n*-Butan an Molekularsieben auf  $\text{AlPO}_4$ -Basis bei 400°C [27].

Katalysator	$k_A$	Katalysator	$k_A$
ALPO-5	0.05	CoAPO-36	11
CoAPO-5	0.4	CoAPO-34	3.7
MnAPO-5	1.2	MnAPO-34	ca. 4.0
SAPO-5	ca. 0.2	BeAPO-34	7.6

Man wird zweifellos mehr über diese sich von  $\text{AlPO}_4$  ableitenden uniformen heterogenen Katalysatoren hören, ganz besonders angesichts der letzten Arbeiten von *Rabo* et al.<sup>[69]</sup>. Interessant ist, daß Gerüststrukturen wie die von ALPO-5, die für die schon früher ausführlich untersuchte Familie der Aluminosilicat-Zeolithe nicht bekannt waren, anschließend auf reiner  $\text{SiO}_2$ -Basis synthetisiert wurden. Ausgehend von dem auf  $\text{SiO}_2$ -Basis aufgebauten Molekularsieb SSZ-24, das kürzlich von *van Nostrand* et al. beschrieben wurde<sup>[70]</sup>, kann SAPO-5, in dem einige Si-Atome durch tetraedrisch koordinierte Al- und P-Atome ersetzt sind, hergestellt werden. Durch die Möglichkeit, zuvor entfernte Al-Atome wieder in das Gerüst einzubauen<sup>[55]</sup> (Realuminierung), und durch die kürzlich entwickelte Methode<sup>[50, 71]</sup>, Ti-Atome in offene Gerüststrukturen einzulagern, existiert nun ein weiter Spielraum für die Planung und Entwicklung derartiger uniformer Katalysatoren, insbesondere wenn man bedenkt, daß neben Al und Ti auch

andere katalytisch wichtige Elemente – z. B. Ga, das für Dehydrocyclisierungsreaktionen benutzt wird – eingeführt werden können. Da fundamentale Bindungsunterschiede bestehen, kann man nicht erwarten, daß sich *alle*  $\text{SiO}_2$ -Strukturen in der ALPO- und SAPO-Reihe wiederholen oder daß alle ALPO- und SAPO-Strukturen auch von  $\text{SiO}_2$  gebildet werden. Rein geometrische Betrachtungen lassen die relativen Stärken und Längen der T-O-Bindung und die Größe der T-O-T-Winkel unberücksichtigt. Die T-O-Abstände in Aluminosilicat-Zeolithen liegen zwischen 1.58 und 1.78 Å, die T-O-T-Winkel zwischen 126 und 170°. Aluminosilicat-Zeolithe mit Winkeln nahe diesen Grenzwerten sind sehr spröde. Analoges gilt auch für die neuen ALPO-Molekularsieb-Katalysatoren, wobei hier jedoch andere Werte für die (Al,P,M)-O-Abstände und (Al,P,M)-O-(Al,P,M)-Winkel zugrunde liegen. Trotz großer Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, die  $\text{AlPO}_4$ -Analoga der von *Kokotailo* und *Meier* beschriebenen Pentasil<sup>[71]</sup> (ZSM-5, ZSM-11 und ihre Verwachsungen) herzustellen.

Der Bericht von *Davies* et al.<sup>[68]</sup> über VPI-5, das eine beträchtlich größere Porenöffnung als alle bisher bekannten Aluminosilicat-Zeolithe hat, legt Spekulationen nahe, ob noch andere, großporige Strukturen realisierbar sein könnten. Unter Berücksichtigung bekannter Strukturmuster (Kombinationen sekundärer und tertiärer Baueinheiten) führen geometrische Überlegungen zu zahlreichen großporigen Strukturen; ein Beispiel zeigt Abbildung 17<sup>[72]</sup>. Phan-

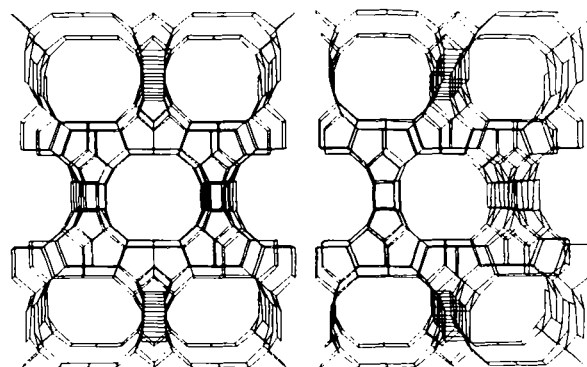


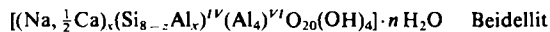
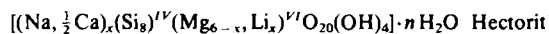
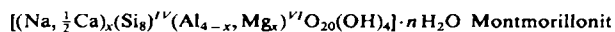
Abb. 17. Eine der vielen möglichen großporigen kristallinen Molekularsieb-Katalysatoren (nach *Akporiaye* [72]). Die Durchmesser der Kanäle liegen zwischen denen von Zeolith Beta und VPI-5.

tasievolle synthetisch-anorganische Chemie könnte über eine geschickte Auswahl von Templaten zu gerade diesen Strukturen führen. Nützlich wäre dabei eine Hilfestellung der Theorie, die auf einer Schätzung der relativen Gitterenergien basiert. Auf diese Weise<sup>[62, 73]</sup> könnten Strukturen geringerer Metastabilität als bevorzugte Syntheseeziele ausgewählt werden. Man sollte jedoch nicht vergessen, daß die kinetische Stabilisierung und andere Effekte, die der Syntheschemiker ausnutzt, eher zur Isolierung der weniger stabilen als der stabileren Strukturen führen könnten. Obendrein muß betont werden, daß ein neuer großporiger Zeolith nicht gleich ein neuer Katalysator ist. Die Brønsted-Acidität (siehe Abb. 5) wird von der näheren Umgebung der gleichmäßig verteilten Heteroatome verursacht. Quantenchemische und andere Diskussionen<sup>[74–77]</sup> zeigen, daß spezielle Strukturdetails die Mobilisierbarkeit der an das Gerüst gebundenen Protonen bestimmen.

### 3. Uniforme Tonmineral-Katalysatoren und ihre Pillar-Varianten

Viele Tonminerale haben sehr gute katalytische Eigenschaften, besonders wenn Zusammensetzung oder Struktur geringfügig geändert werden. Die katalytisch aktiven Zentren liegen gleichmäßig verteilt in den interlamellaren Zwischenräumen dieser Aluminosilicate. Die saure Katalyse wird entweder von Protonen, die durch die Hydrolyse von Kationen erzeugt werden, z. B. von  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Cr}^{3+}$ , die durch Ionenaustausch eingeführt worden sind, oder von schwach Brønsted-sauren Zentren an interlamellaren Makrokationen, wie z. B. dem Keggin-Ion  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ , bewerkstelligt. Die Makrokationen dienen auch der Vergrößerung des Abstands zwischen den einzelnen Schichten, wodurch eine Oberflächenzunahme und eine Verbesserung der thermischen Stabilität gegenüber dem ursprünglichen Tonmineral erreicht wird. Wird das Tonmineral als Redoxkatalysator eingesetzt, so werden Übergangsmetall-Kationen oder andere, inklusive Organometall-Kationen durch chemische Methoden<sup>[78]</sup> – entweder durch Ionenaustausch bei den natürlich vorkommenden oder synthetischen Tonmineralien oder bei der Synthese – in die interlamellaren Bereiche gebracht. Auch hier kann man wieder zurecht annehmen, daß diese Ionen – die katalytisch aktiven Zentren – gleichmäßig im interlamellaren Bereich verteilt sind.

Die Schichtsilicate Montmorillonit und Hectorit, die in diesem Zusammenhang am wichtigsten sind, bestehen aus Schichten kantenverknüpfter Oktaeder  $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ , wobei M üblicherweise Al, Mg, Fe, Na, Li etc. ist, die auf jeder Seite von Schichten aus eckenverknüpften Tetraedern ( $\text{SiO}_4$  oder gelegentlich  $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ ) flankiert sind. Die aus Oktaedern und Tetraedern bestehenden Schichten können teilweise durch niedervalente Ionen wie  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Li}^+$  im erstgenannten und  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  im letztgenannten Fall substituiert sein. Durch diese Substitutionen erhalten die Schichten eine negative Ladung, die durch den Einbau interlamellar gebundener, austauschbarer Kationen ausgeglichen wird; bei den natürlich vorkommenden Tonmineralien handelt es sich häufig um  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ . Die idealisierten Formeln der drei gegenwärtig benutzten Tonmineral-Katalysatoren sind



wobei IV und VI tetraedrische bzw. oktaedrische Koordination der Ionen kennzeichnen. Abbildung 18a gibt die Anordnung der Atome in Montmorillonit vor dem Ionenaustausch wieder; Abbildung 18b zeigt schematisch, Abbildung 18c im atomaren Detail, was durch das „Pillaring“ erreicht werden kann. Es gibt zahlreiche Anhaltspunkte<sup>[79]</sup> für die Annahme, daß die Pillars aus den  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-Ionen gebildet werden und überwiegend aus Aluminiumoxid bestehen; ihre Oberfläche ist mehr oder weniger gleichmäßig mit sauren Zentren belegt. Durch eine geniale siliciumorganische Methode<sup>[80]</sup> ist es möglich, nur aus  $\text{SiO}_2$  bestehende Pillars einzuführen. Wie erwartet sind  $\text{SiO}_2$ -Pillars selbst nur schwache Brønsted-Säuren, aber andere, kataly-

tisch bedeutsame Kationen können gleichmäßig an anderen Stellen im vergrößerten interlamellaren Zwischenraum untergebracht sein.

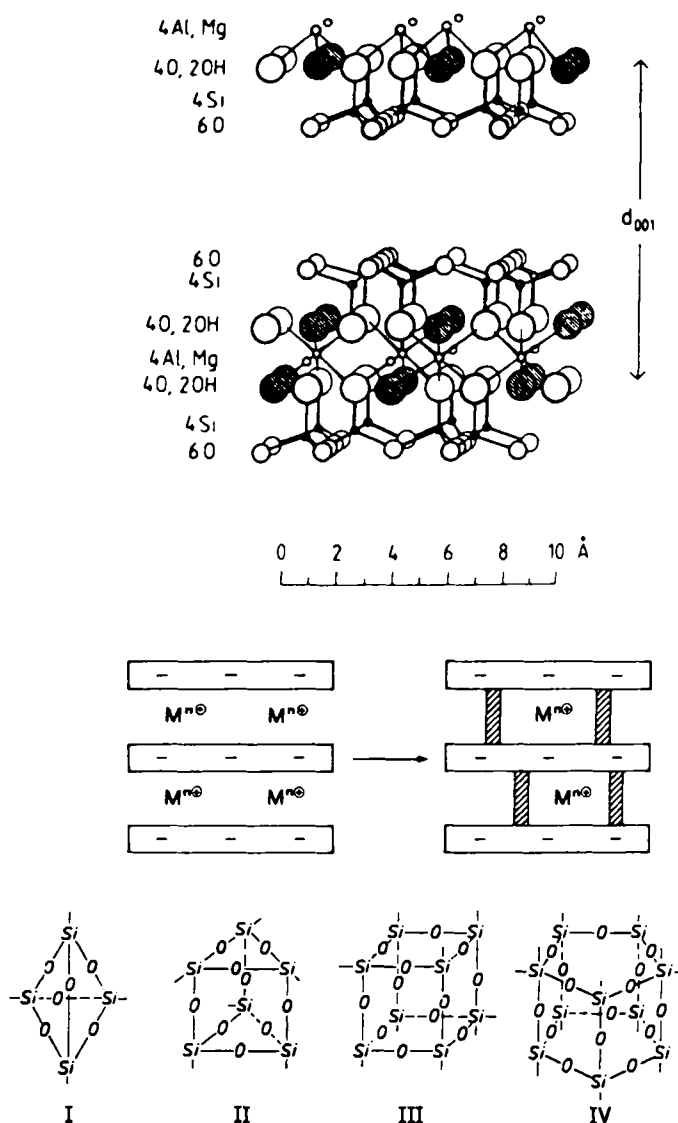


Abb. 18. Oben: Struktur von Montmorillonit (schematisch). Im Interlamellarraum befinden sich hydratisierte Kationen. Mitte: Umwandlung von Tonmineralien wie Montmorillonit oder Beidellit in ihre Pillar-Varianten (schematisch). Unten:  $\text{SiO}_2$ -Pillars (schraffierte Bereiche im mittleren Bild) können sich wiederholende Einheiten wie I bis IV aufweisen.

Auch Ammonium-Ionen<sup>[81]</sup> und Übergangsmetallchelate<sup>[82]</sup> wurden als Pillar-Material verwendet, aber die thermische Stabilität der resultierenden Pillar-Tonmineralien reicht nicht aus, um sie als Katalysatoren einzusetzen. Auch Zirkonium-<sup>[83]</sup>, Titan-<sup>[84]</sup>, Eisen-<sup>[85]</sup>, Chrom-<sup>[86]</sup> und Aluminium-Kationen<sup>[17,87,88]</sup> finden Verwendung.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -umhüllte  $\text{SiO}_2$ -Pillars wurden ebenfalls eingeführt. Die für katalytische Zwecke am besten geeigneten Pillar-Tonmineralien<sup>[17,74]</sup> haben Oberflächen von 200 bis 500  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , Porenvolumen von 0.15 bis 0.20  $\text{mL g}^{-1}$  und Schichtabstände von 16 bis 20 Å; diese sind das Ergebnis einer Aufweitung des Interlamellarabstands im Ausgangsmaterial um 6 bis 10 Å.

Synthetische Hectorite, die zuerst von der Firma La-Porte in England hergestellt und später als Laponite bezeichnet wurden, können auch als Fluoride erhalten werden; diese sind thermisch stabiler als ihre hydroxylierten

Analoga. Laponite sind nicht kristallin genug, um eine genaue Röntgenstrukturanalyse zu ermöglichen. Vor kurzem wurden große kristalline Exemplare eines Natriumtetrasilicat-haltigen Glimmers – TSM – erhalten (Topy Industries, Japan). Dieses Material ist ein Fluorid der Formel  $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ . Ohne Nachbehandlung zeigt die Verbindung keine Brønsted-Acidität.

Tabelle 4. Auswahl organischer Reaktionen, die durch Tonminerale katalysiert werden [9–12, 95, 96].

Cracken und Hydrocracken von Kohlenwasserstoffen
Dehydratisierung von Alkoholen unter Bildung von Ethern, Alkenen und Naphthenen (Cycloalkanen)
Isomerisierungen, Alkylierungen und Cyclisierungen
Umwandlung primärer Amine in sekundäre
Di-, Oligo- und Polymerisierungen
Oxidationen und Reduktionen
Hydratisierung, Alkylierung und Acylierung von Alkenen unter Bildung von Alkoholen, Ethern bzw. Estern
Wasserstoffaustausch und Hydrodesulfurierung
Decarboxylierungen und Lactonisierungen
Polykondensationen (z. B. Peptide aus Aminosäuren)

Eine Auswahl an Reaktionen, die von Tonmineralien katalysiert werden, enthält Tabelle 4. Es handelt sich um  $\text{H}^+$ -katalysierte Reaktionen, für die ein Beispiel in Abbildung 19 dargestellt ist. Eine Auswahl anderer, nicht durch

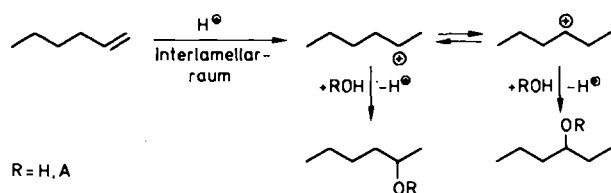


Abb. 19. Die interlamellaren Bereiche bestimmter Tonminerale fungieren als uniforme saure heterogene Katalysatoren für die Herstellung von Alkoholen und Ethern aus Alkenen [2, 96].

Säure katalysierter Reaktionen, die von Morikawa et al.<sup>[78]</sup> untersucht wurden, zeigt Abbildung 20. Einzelheiten über

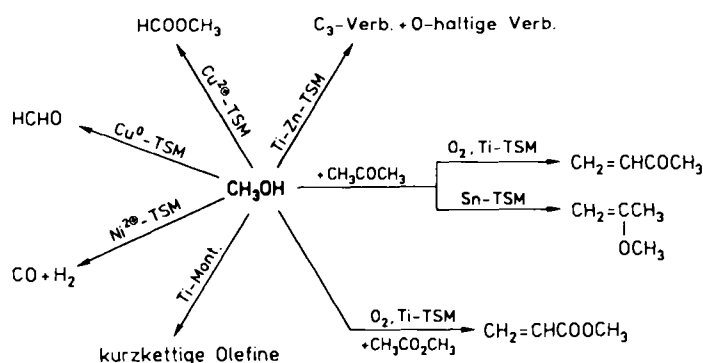


Abb. 20. Eine Auswahl von Reaktionen, die durch metallsubstituierte Tonminerale katalysiert werden [78].  $\text{H}^+$ -Katalyse findet hierbei nicht statt.

die Reaktionsbedingungen und mechanistische Details dieser Reaktionen sind an anderer Stelle beschrieben<sup>[4, 90, 96]</sup>. Erwähnt sei lediglich, daß die  $\text{H}^+$ -katalysierten Umwandlungen, wie die Reaktionen mit Zeolith-Katalysatoren, in den interlamellaren Zwischenräumen stattfinden.

### 3.1. Aussichten zur Entwicklung effektiverer Tonmineral-Katalysatoren

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, sind Fluorid-Analoga der natürlichen Tonminerale thermisch stabiler (vgl. Fluorohectorit mit gewöhnlichem Hectorit). Ferner können Fluorotetrasilicat-haltige Glimmer (FTSM) von so hoher Kristallinität und Quellfähigkeit (nach Intercalation) hergestellt werden, daß an ihnen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ausgeführt werden können<sup>[97]</sup>. Es gibt bereits eine Anzahl von Methoden zur Einführung dünner Pillars in die interlamellaren Bereiche, wodurch das katalytische Verhalten des Tonminerals verbessert wird.

Für Tonmineral-Katalysatoren bieten sich aber noch weitere Entwicklungsmöglichkeiten. So können  $\text{Li}^+$ -Ionen in das Oktaeder-Teilgitter gewisser Tonminerale vom Montmorillonit-Typ eindiffundieren, was zu einer Verringerung der negativen Ladung in den Schichten führt<sup>[97]</sup>. Dies wiederum reduziert die Ionenaustausch-Kapazität des Tonmineral-Katalysators; man erwartet dann, daß sich der Abstand zwischen den Pillars, die nachträglich eingeführt würden, vergrößert (siehe Abb. 18 Mitte).

Eine andere Möglichkeit der Strukturvariation wird in einer jüngeren chinesischen Arbeit über Tonminerale vom Rectorit-Typ angedeutet, die auf der Ebene der Elementarzellen mit dünnen Schichten von Glimmer durchzogen sind; der Glimmer liegt in einer mehr oder weniger gleichmäßig strukturierten Matrix eines quellfähigen Montmorillonit-Tonminerals vor. Diese Mineralien lassen sich in Pillar-Materialien überführen, die thermisch resistenter sind als die sich von anderen Tonmineralien ableitenden. Die Herausforderung besteht nun darin, sich anorganische Synthesen auszudenken, die die bestmögliche Kombination und Sequenz interstratifizierter Aluminosilicate erzeugen. In diesem Zusammenhang könnte Beidellit, bei dem sich die negative Überschußladung im Tetraeder- und nicht im Oktaeder-Teilgitter befindet<sup>[14, 15]</sup>, Vorteile gegenüber Montmorillonit aufweisen, denn Keggin-artige Kationen lagern sich extrem leicht an die Schichten an, wodurch die Bindung der Pillars an die Schichten verstärkt wird. Eine andere Möglichkeit besteht in der chemischen Derivatisierung der zylindrischen Pillar-Oberflächen mit wohldefinierten, zugänglichen und gleichmäßig verteilten aktiven Zentren.

Alle diese Maßnahmen sollten, falls sie erfolgreich wären, zur Bildung zweidimensional strukturierter Festkörper mit erheblich größeren Porenöffnungen ( $> 15 \text{ Å}$ ) führen. Unter anderem wären solche Wirtverbindungen nach Ionenaustausch mit Kationen wie  $\text{La}^{3+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  zum katalytischen Cracken und Hydrocracken von Molekülen geeignet, die viel größer sind als jene, die mit faujasitischen Zeolithen (nach  $\text{La}^{3+}$ -Austausch) bearbeitet werden können.

### 4. Uniforme Oxidkatalysatoren

Während in uniformen Zeolith-Katalysatoren diskrete aktive Zentren vorliegen, wie z. B. die in das Aluminosilicat-Gerüst eingebauten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen oder die außerhalb des Gerüsts liegenden  $\text{La}^{3+}$ -Ionen, wobei die von diesen Ionen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Dissoziation freigesetzten Protonen locker an

das Gerüst gebunden sind, ist die Situation bei den Oxidkatalysatoren ganz anders. Bei dieser Art von uniformen heterogenen Katalysatoren sind potentiell alle Sauerstoffatome der Struktur an der katalytischen Oxidation beteiligt: Das Substrat reagiert mit den an der Oberfläche liegenden Sauerstoffatomen; dieser Sauerstoffverlust wird durch die Aufnahme von gasförmigem Sauerstoff in den Festkörper ausgeglichen; dabei wird der Sauerstoff zu Oxid-Ionen reduziert, die dann durch den gesamten Katalysator wandern können. Während der Katalyse liegt also ein nicht-stöchiometrisches Oxid (Sauerstoffunterschuß) vor, wobei das Ausmaß und die Natur des Sauerstoffmangels durch die Reaktionsbedingungen bestimmt werden.

Einige für die Industrie wichtige Prozesse<sup>[98, 100]</sup> verwenden uniforme heterogene Oxidkatalysatoren, wobei die Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril und die Oxidation zu Acrolein (an Bismutmolybdaten) am bekanntesten sind. Aber es gibt auch viele erst im Labormaßstab erprobte Reaktionen mit Oxidkatalysatoren, die unter sakrifizieller Sauerstoffabgabe arbeiten. Oxidkatalysatoren dieses Typs spielen auch eine wichtige Rolle bei einigen elektrokatalytischen Prozessen<sup>[101, 102]</sup>, z. B. bei der Oxidation von Methan und bei Auto-Abgaskatalysatoren<sup>[103]</sup>. Zweifellos gibt es noch viele andere Oxidationsprozesse, bei denen verschiedenartige Oxidkatalysatoren verwendet werden, die Beteiligung der strukturell gebundenen Sauerstoffatome aber noch nicht sicher ist.

#### 4.1. Fluorite und Perowskite – uniforme heterogene Katalysatoren

Wieso können einige Oxide ihre im Gitter gebundenen Sauerstoffatome reversibel abgeben und extrem nicht-stöchiometrische Zwischenstufen bilden und dadurch als effiziente Oxidationskatalysatoren wirken? Warum sind Perowskit-Strukturen so herausragend unter diesen Katalysatoren? Wir kennen die Antworten auf diese Fragen (noch) nicht; aber die chemische Erfahrung lehrt uns, Analogien zwischen verschiedenen Perowskit-Typen und anderen Strukturen zu sehen und daraus Schlüsse zu ziehen im Hinblick auf die Entwicklung noch effizienterer und selektiverer Katalysatoren.

Eine der wichtigsten Eigenschaften eines neuen uniformen Oxidkatalysators ist die Fähigkeit, eine stark nicht-stöchiometrische Zusammensetzung zu tolerieren. Der Festkörperchemiker weiß, daß es keine leichte Aufgabe ist, vorherzusagen, welche Oxidstrukturen in dieser Hinsicht vorteilhaft sind. So läßt sich als Rutil vorliegendes  $\text{TiO}_2$  leicht in eine extrem nicht-stöchiometrische Form überführen ( $\text{TiO}_x$ ,  $1.5 < x < 2.0$ ), während dies bei den anderen beiden, hauptsächlich auftretenden, polymorphen  $\text{TiO}_2$ -Formen, Anatas und Brookit (in denen die Koordinaten des  $\text{Ti}^{4+}$ -Ions denen in Rutil recht ähnlich sind), nicht möglich ist.  $\text{MgO}$ , das Kochsalz-Struktur hat, toleriert keine hohen Konzentrationen an Punktdefekten; aus festen Lösungen von  $\text{MnO}$  und  $\text{MgO}$  hingegen, die ebenfalls Kochsalz-Struktur haben, kann ein erheblicher Teil der Sauerstoffatome entfernt werden, ohne daß sich die Struktur verändert. Auch Oxide vom  $\text{AO}_2$ -Typ, die in der Fluorit-Struktur kristallisieren, können oft in extrem nicht-stöchiometrische Formen überführt werden, vorausgesetzt, daß das Kation A unterschiedliche Oxidationsstufen einnehmen

kann; z. B. weist mit Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid viele Anionenlücken auf, ein typisches Beispiel ist  $\text{Zr}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{O}_{1.915}$ .  $\text{ABO}_3$ -Verbindungen mit Pyroxen- oder Wollastonit-Struktur bilden keine nicht-stöchiometrischen Formen, die in der Perowskit-Struktur auftretenden  $\text{ABO}_3$ -Verbindungen (Abb. 21) sehr wohl. Neben der Oxidations-

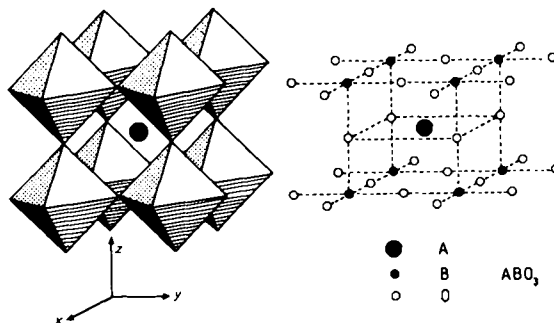


Abb. 21. Zwei schematische Darstellungen der idealisierten Perowskit( $\text{CaTiO}_3$ )-Struktur. Das B-Zentrum in  $\text{ABO}_3$  ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben.

zahl der Metall-Ionen scheinen die elastischen Eigenschaften der Struktur entscheidend die Leichtigkeit, mit der hohen Konzentrationen an Punktdefekten und besonders an planaren Defekten toleriert werden, mitzubestimmen. Das Problem der Nicht-Stöchiometrie in binären und ternären Metalloxiden ist äußerst kompliziert und bisher nicht einmal in Umrissen verstanden.

#### 4.2. Bismutmolybdate und Calciummanganate

Isotopenmarkierungs- sowie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)-Experimente<sup>[22, 104]</sup> bewiesen die Beteiligung der im Inneren des Festkörpers gebundenen Sauerstoffatome bei katalytischen Oxidationen. Die Sauerstoffatome wandern zu den Reaktionszentren an der Oberfläche des Oxidkatalysators, und der Verlust wird durch die Aufnahme und anschließende Reduktion von gasförmigem Sauerstoff kompensiert. Dies gilt für die bei der selektiven Oxidation und Ammoxidation von Alkenen verwendeten Bismutmolybdate<sup>[98-100]</sup>, von denen die  $\alpha$ - ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ),  $\beta$ - ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) und  $\gamma$ -Phasen ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) am besten bekannt sind. Der erste Schritt bei diesen selektiven Oxidationen ist die Abstraktion eines Wasserstoffatoms des Alkens an einem Bismutoxid-Zentrum, wodurch allylische Zwischenstufen ( $\pi$ -Komplex) gebildet werden (Abb. 22). Diese Zwischenstufe geht dann in einen  $\beta$ -gebundenen Komplex über, woraufhin schließlich ein zweites Wasserstoffatom abstrahiert wird. Mechanistische Details dieser Umwandlungen sind an anderer Stelle beschrieben<sup>[98, 99]</sup>.

Lange Zeit war es schwierig, das recht ähnliche katalytische Verhalten der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen mit den scheinbar recht unterschiedlichen Kristallstrukturen der Phasen in Einklang zu bringen. Die  $\alpha$ -Phase,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , wurde als Defektstruktur des Scheelits beschrieben. Scheelit selbst

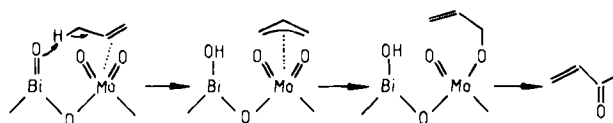


Abb. 22. Die selektive Oxidation von Propen an einem Bismutmolybdat-Katalysator verläuft über einen allylischen Komplex als Zwischenstufe.

( $\text{CaWO}_4$ ) weist sich wiederholende  $\text{ABO}_4$ -Einheiten auf, in denen das Kation A (Oxidationszahl II) achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert ist und das Kation B (Oxidationszahl VI) in Form diskreter, leicht verzerrter  $\text{BO}_4$ -Tetraeder vorliegt. Die  $\alpha$ -Phase kann als eine Struktur angesehen werden, die eine Kationenlücke ( $\square$ ) pro zwei  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen enthält und als  $\text{Bi}_{2/3}\square_{1/3}\text{MoO}_4$  formuliert werden kann. Die  $\beta$ -Phase,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , tritt in einer Defektstruktur des Fluorits auf, wobei die  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen achtfach koordiniert sind und ebenfalls verzerrte  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder vorliegen. Unterhalb von  $570^\circ\text{C}$  entspricht die Struktur der  $\gamma$ -Phase,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , der des seltenen Minerals Koechlinit mit alternierenden Schichten von  $\text{Bi}_2\text{O}_3^{2+}$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$ , wobei letztere sich aus eckenverknüpften  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern zusammensetzen. Angesichts dieser Vielfalt an Kristallstrukturen und besonders an Koordinationsmöglichkeiten des sechswertigen Molybdäns war es verblüffend, daß das katalytische Verhalten aller drei Phasen so ähnlich war. Durch Elektronenbeugungsstudien und hochauflösende Elektronenmikroskopie konnte kürzlich gezeigt werden<sup>[105]</sup>, daß man diese angeblich unterschiedlichen Bismutmolybdate – und noch andere Verbindungen – als Defektfluorite betrachten kann (Abb. 23–25). Um die  $\alpha$ -Phase als Defektfluorit-Struktur ansehen zu können, ist lediglich die Position einiger Sauerstoffatome zu verschieben.

Hat man erkannt, daß alle katalytisch aktiven Bismutmolybdate die gleiche fluoritartige Struktur haben – wie  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  selbst, das als  $\text{Bi}_{2/3}\text{O}_{3/2}\square_{1/2}$  formuliert werden

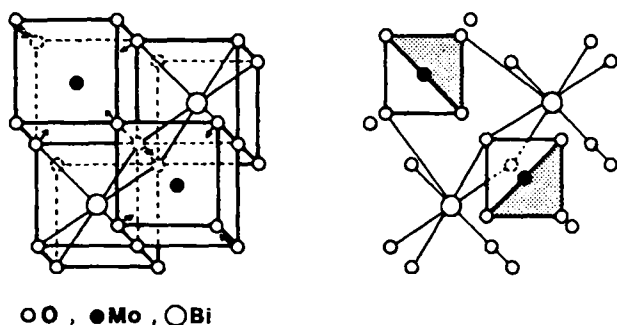


Abb. 23. Modifizierung einer Fluorit-ähnlichen Elementarzelle, die zwei Bismut- und zwei Molybdänatome enthält (links) zur Erzeugung von zwei  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern (rechts). Die Bewegung der Sauerstoffatome ist links durch Pfeile angedeutet<sup>[105]</sup>.

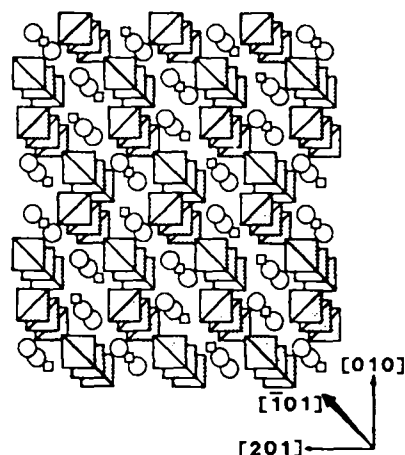


Abb. 24. Klinographische Projektion der  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Struktur entlang der  $[\bar{1}01]$ -Achse. Gezeigt sind die zwei Fluorit-ähnlichen Achsen, entlang denen sich Bismut- und Molybdänatome nicht überlagern. Unbesetzte Bismut-Positionen sind mit  $\square$  bezeichnet.

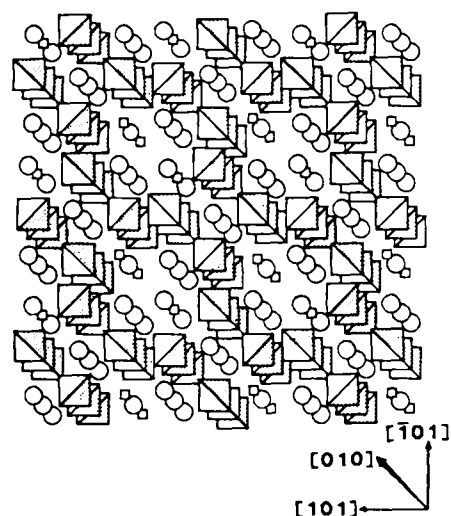


Abb. 25. Klinographische Projektion der  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Struktur entlang der  $[010]$ -Achse.

kann, wobei  $\square$  nun für eine Sauerstofflücke steht –, so überrascht es nicht, daß das katalytische Verhalten der verschiedenen Phasen so ähnlich ist. Bei dieser Schlußfolgerung setzt man aber voraus, daß auch die Oberflächen all dieser Katalysatoren strukturell vergleichbar sind. Wie sich die Oberflächen dieser Festkörper im katalytisch aktiven Zustand von der Struktur im Innern der Festkörper unterscheiden, ist nicht bekannt. Sicherlich ändert sich die Zusammensetzung unter Betriebsbedingungen<sup>[106]</sup>.

Nicht alle Bismutmolybdat-Katalysatoren haben Defektfluorit-Struktur. Wird ein Teil des Molybdäns durch Wolfram(VI) ersetzt, so entsteht ein Festkörper der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2(\text{Mo,W})_{12}\text{O}_{35}$  mit völlig neuer Struktur (hochauflösende Elektronenmikroskopie)<sup>[107, 108]</sup> (Abb. 26).

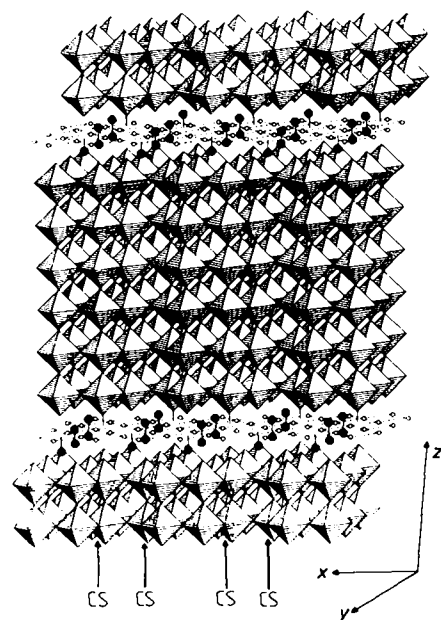


Abb. 26. Struktur des bisher unbekannten uniformen selektiven Oxidationskatalysators  $\text{Bi}_2(\text{Mo,W})_{12}\text{O}_{35}$ <sup>[107, 108]</sup>. Mit CS sind Ebenen kristallographischer Scherung senkrecht zu den Schichten aus Bismutoxid gekennzeichnet.

Schichten aus Bismutoxid sind in Schichten aus gemischten Mo/W-Oxiden „eingeschossen“. Diese haben eine Höhe von sechs eckenverknüpften Oktaedern, und parallel



zu den Schichtebenen liegen sowohl ecken- als auch kantenverknüpfte  $(\text{Mo,W})\text{O}_6$ -Oktaeder vor. Entlang den Schichten treten in regelmäßigen Intervallen Ebenen kristallographischer Scherung (CS) auf, an denen lokal Eckenverknüpfung durch Kantenverknüpfung der  $(\text{Mo,W})\text{O}_6$ -Einheiten ersetzt ist. Diese CS-Ebenen ändern die Zusammensetzung der sechs Oktaeder hohen Schichten von  $(\text{Mo,W})\text{O}_3$  zu  $(\text{Mo,W})_2\text{O}_5$  und die der Bismutoxid-Schicht von  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  (wie sie in Koechlinit vorliegt) zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Strukturen zahlreicher anderer selektiver Oxidationskatalysatoren auf Bismutoxid-Basis nach diesen allgemeinen Prinzipien aufgebaut sind: Variationen in der Zusammensetzung können durch Variation des Ausmaßes der Ecken- und Kantenverknüpfung der Oxidschichten und auch durch eine Änderung des Abstands der Scherungsebenen erreicht werden. Während einer katalytischen Reaktion könnten, wenn die in der Verbindung enthaltenen Sauerstoffatome labil sind, sich die Abstände der CS-Ebenen und die Zusammensetzung der  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Schichten verändern.

Viele Metalloxide vom  $\text{ABO}_3$ -Typ mit Perowskit-Struktur ( $\text{CaTiO}_3$ ) zeigen vielversprechende katalytische Eigenschaften<sup>[103]</sup>. Eines dieser Oxide,  $\text{CaMnO}_3$ , oxidiert selektiv<sup>[24]</sup> Propen zu Benzol und 2-Methylpropen zu *para*-Xylol. Bei dieser Reaktion wird der Festkörper in Produkte mehr oder weniger stark nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung,  $\text{CaMnO}_{3-x}$ , umgewandelt, wobei  $x$  typischerweise Werte von 0.20 oder 0.25 annimmt. Viele andere Perowskite zeigen ähnliche Eigenschaften; und obgleich nicht alle perowskitischen Festkörper mit der Zusammensetzung  $\text{ABO}_{3-x}$  katalytisch aktiv sind, weiß man, daß viele von ihnen relativ leicht durch fortschreitende Entfernung von Sauerstoff in die  $\text{ABO}_{2.5}$ -Phase überführt werden können, ohne die Perowskit-Struktur zu zerstören – wenn man davon absieht, daß einige Sauerstofflücken erzeugt werden.  $\text{CaFeO}_{2.5}$  zum Beispiel<sup>[109]</sup>, das Produkt der Reduktion von Ferriit,  $\text{CaFeO}_3$ , besteht aus Stapeln alternierender Schichten von  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern und  $\text{FeO}_4$ -Tetraedern. Diese Struktur entspricht der des natürlich vorkommenden Minerals Brownmillerit. Varianten dieser Struktur wurden von *Bando et al.*<sup>[110]</sup> für  $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$  und von *Alario-Franco et al.*<sup>[111]</sup> für  $\text{Ca}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$  und  $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$  beschrieben.

Für Phasen mit Zusammensetzungen zwischen perowskit-artigen  $\text{ABO}_3$ - und brownmillerit-artigen  $\text{ABO}_{2.5}$ -Verbindungen diskutierte *Grenier et al.*<sup>[112]</sup>, daß sich  $n-1$  perowskit-artige Schichten von  $\text{BO}_6$ -Oktaedern mit einer Schicht von  $\text{BO}_4$ -Tetraedern abwechseln. Diese Strukturen existieren bei gewissen Übergangsmetall-Ionen. *Reller et al.*<sup>[24, 113]</sup> haben jedoch gezeigt, daß in  $\text{CaMnO}_3$  bei zunehmender Reduktion zu stark nicht-stöchiometrischen Formen geordnet quadratisch-pyramidale  $\text{MnO}_5$ -Einheiten entstehen – ähnlich denen, die zuvor von *Brachtel und Hoppe*<sup>[114]</sup> in  $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  gefunden worden waren. Die wesentlichen Punkte der Umwandlung von  $\text{CaMnO}_3$  in  $\text{CaMnO}_{2.5}$  sind in Abbildung 27 dargestellt.

In-situ-Kristallographie wäre die ideale Methode, genau zu untersuchen, welche geordneten, nicht-stöchiometrischen Phasen eines  $\text{ABO}_{3-x}$ -Systems katalytisch am aktivsten und selektivsten sind, und gleichzeitig zu überprüfen, wie leicht Sauerstoff vom aktiven Katalysator abgebe-

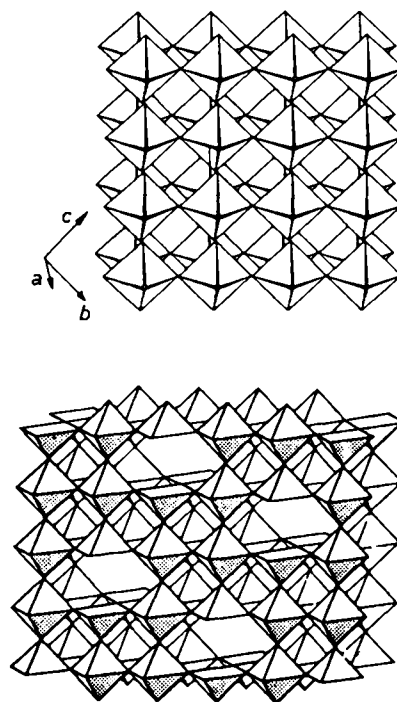


Abb. 27. Oben: Die Struktur vom  $\text{ReO}_3$ -Typ mit eckenverknüpften  $\text{MO}_6$ -Oktaedern; diese liegen auch in der Perowskit-Struktur vor, allerdings besetzen hier A-Atome die Zentren von Würfeln dieser Oktaeder (vgl. Abb. 21). Unten: Bei der selektiven Oxidation von Propen mit  $\text{CaMnO}_3$  als Katalysator wird dieser in nicht-stöchiometrische Varianten umgewandelt, von denen eine hier gezeigt ist (der Übersichtlichkeit halber ohne  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen). Die Entfernung von Sauerstoffatomen aus dem Festkörper wandelt  $\text{MO}_6$ -Oktaeder in quadratische  $\text{MO}_5$ -Pyramiden um [113].

und wieder aufgenommen wird. Im Prinzip kann die Transmissionselektronenmikroskopie diese Informationen liefern. Aber es ist nicht einfach, das notwendige Experiment im entsprechenden heißen Zustand des Mikroskops durchzuführen. Fortschritte sind jedoch auch durch ex-situ-Untersuchungen möglich, bei denen Elektronenbeugung an bestimmten Ausschnitten, hochauflösende Abbildung und optische Diffraktometrie miteinander kombiniert werden. Diese Methoden dienen zwar im wesentlichen zur Untersuchung des Materialinneren, da es sich aber um uniforme heterogene Katalysatoren handelt, sind die Ergebnisse für die Katalysatorcharakterisierung aussagekräftig.

*Reller et al.*<sup>[24]</sup> haben die Struktur von fünf stark nicht-stöchiometrischen Verbindungen aufgeklärt:  $\text{CaMnO}_{2.88}$ ,  $\text{CaMnO}_{2.75}$ ,  $\text{CaMnO}_{2.667}$ ,  $\text{CaMnO}_{2.556}$  und  $\text{CaMnO}_{2.5}$ . Obgleich die Sauerstoffwanderung in diesen Festkörpern nicht untersucht wurde, konnten für eine gegebene Zusammensetzung strukturelle Feinheiten aufgeklärt werden. Zum Beispiel wurden für  $\text{CaMnO}_{2.5}$  fünf Varianten entdeckt, die sich lediglich in ihrer Überstruktur unterscheiden. Zwei von diesen sind schematisch in Abbildung 28 gezeigt. Man beachte die Anwesenheit der quadratisch-pyramidalen  $\text{MnO}_5$ -Einheiten, die durch Sauerstoffverlust aus  $\text{MnO}_6$ -Oktaedern gebildet werden.

Es gibt andere Perowskite<sup>[115, 116]</sup>, die die Oxidation von Kohlenwasserstoffen katalysieren (siehe Tabelle 1).  $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{LaO}_6$  und dessen nicht-stöchiometrische Sauerstoffmangel-Varianten  $\text{Ba}_2\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_{6-y}$  sind ein Beispiel, die neuen Hochtemperatur-Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ) ein anderes. Noch steht nicht fest, ob, wie bei

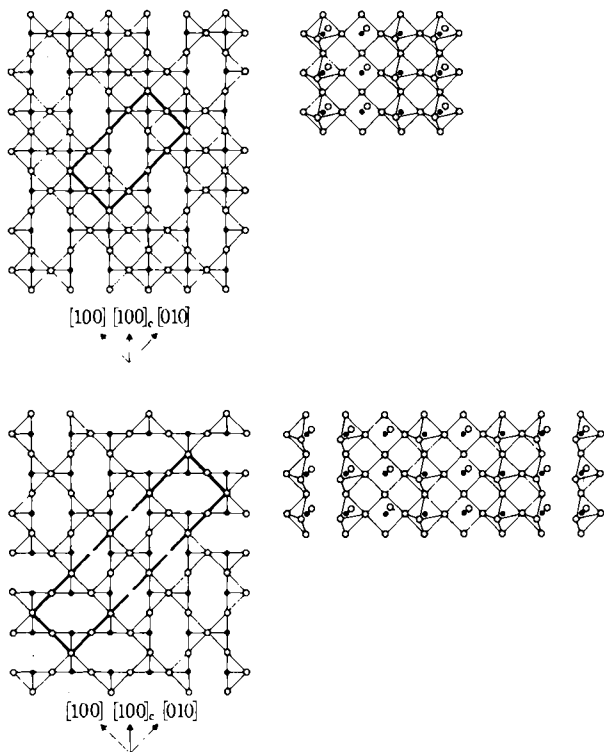


Abb. 28. Schematische Zeichnungen von zwei der vielen Strukturen des uniformen Oxidationskatalysators  $\text{CaMnO}_{2.3}$  [113]. Oben links: Strukturmodell mit eingezeichnete Überstruktur (halbfett); die Maschenweite der Überstruktur, ist  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  mal so groß wie die des Vorläufers und um  $45^\circ$  gedreht. Oben rechts: Ausschnitt aus der gleichen Struktur; Schicht parallel zu (120). Unten links: Eine andere Struktur, bei der die Maschenweite der Überstruktur, ebenfalls um  $45^\circ$  gedreht,  $4\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  mal so groß ist wie die des Vorläufers. Unten rechts: Ausschnitt aus der gleichen Struktur; Schicht parallel zu (140). In den Abbildungen bezeichnen die kleinen gepunkteten Kreise die Position der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der zugrundeliegenden Perowskit-Struktur.

den Bismutmolybdaten, sakrifizieller Verlust von Sauerstoff ein Hauptmerkmal dieser Katalyse ist. Aber es ist klar<sup>[117]</sup>, daß Sauerstoff von Verbindungen wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bei relativ niedrigen Temperaturen, wie sie für die Katalysereaktion notwendig sind, leicht abgegeben und aufgenommen werden kann. Eine neue Familie<sup>[118]</sup> von verwandten metallischen Oxiden, die sich vom Perowskit-Typ durch Sauerstoffverlust ableiten, z. B.  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$  (Abb. 29), kann ebenfalls in eine stark nicht-

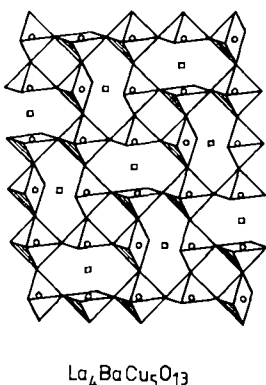
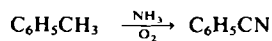
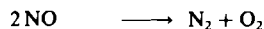
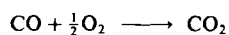


Abb. 29. Schematische Zeichnung der Struktur des kürzlich beschriebenen [118] komplexen Metalloxyds, das geordnet viele Lücken enthält (vgl. Abb. 27 unten).

stöchiometrische Form überführt werden. Aber bisher ist wenig über die chemischen Eigenschaften dieser faszinie-

renden komplexen Oxide bekannt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie ebenfalls Oxidationskatalysatoren sind.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  katalysiert die folgenden Reaktionen:



Aufgrund der Arbeiten von Jacobson et al.<sup>[115, 116]</sup>, die die Leichtigkeit der Erzeugung nicht-stöchiometrischer Perowskite als Funktion der enthaltenen Kationen untersuchten, ist klar, daß viele Möglichkeiten existieren, das Verhalten neuer uniformer selektiver Oxidationskatalysatoren genau abzustimmen. Diese Gruppe untersuchte Perowskite der Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , in denen die ursprüngliche (stöchiometrische) Struktur eine Ordnung der B-Kationen zeigt, wenn große Unterschiede in den Ladungen und Radien von B und B' vorliegen. Dies trifft z. B. für  $\text{Ba}_2\text{LaBiO}_6$  zu. Sie fanden, daß mit zunehmendem x in der Reihe  $\text{Ba}_2\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_{6-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) stärker reduzierende Bedingungen erforderlich waren, um die  $\text{Bi}^{5+}$ -Ionen vollständig zu reduzieren. Sie schlossen daraus, daß das Entfernen von Sauerstoff aus dieser Struktur relativ leicht für die Struktureinheiten  $\text{Bi}^{\text{V}}\text{-O-La}^{\text{III}}$  und  $\text{Bi}^{\text{V}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$  ist und daß eine Fehlordnung der Kationen die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von  $\text{Bi}^{\text{V}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$ -Verknüpfungen erhöht. Diese nicht-stöchiometrischen uniformen Oxide sind gute heterogene Katalysatoren für die Oxidation von Propen zu Benzol und 2-Methylpropen zu *para*-Xylol.

#### 4.3. Strukturen vom Aurivillius- und Sillén-Typ sowie verwandte Strukturen

Die Entdeckung<sup>[105]</sup>, daß mindestens sechs der Bismutmolybdat-Phasen auf der Defektfluorit-Struktur basieren, veranlaßte Zhou et al.<sup>[119-121]</sup>, die Strukturprinzipien einiger sogenannter fester Lösungen – besonders  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  – erneut zu untersuchen. Das vollständige Katalysepotential dieser Festkörper ist noch zu erforschen; einige zeigen sowohl thermisch- als auch licht-induzierte katalytische Aktivität<sup>[122]</sup>. Ihre bemerkenswerten Strukturen konnten durch eine kombinierte Anwendung von Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie bestimmt werden; die wichtigsten Strukturmerkmale sind in Abbildung 30 zusammengefaßt. In Abhängigkeit von der genauen Zusammensetzung und der Art der beteiligten Metalle findet man große Überstrukturen, die auf Fluorit-, Pyrochlor- und Perowskit-Strukturen basieren, sowie zwei andere Phasen. Eine dieser Phasen weist die bekannte Aurivillius-Struktur auf (eine regelmäßige Abfolge von  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ - und anionischen perowskitischen Schichten), die andere bildet im Elementarzellenbereich eine Mischform von Pyrochlor- und Perowskit-Untereinheiten.

Vor kurzem fanden wir<sup>[124]</sup>, daß Schicht-Bismutoxidhalogenide, die zu der großen Klasse von Strukturen gehören, die erstmals von Sillén<sup>[123]</sup> bestimmt wurden (z. B.  $\text{MBi}_3\text{O}_4\text{X}_2$ , M = Na, K..., X = F, Cl, Br), vielversprechende Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwas-

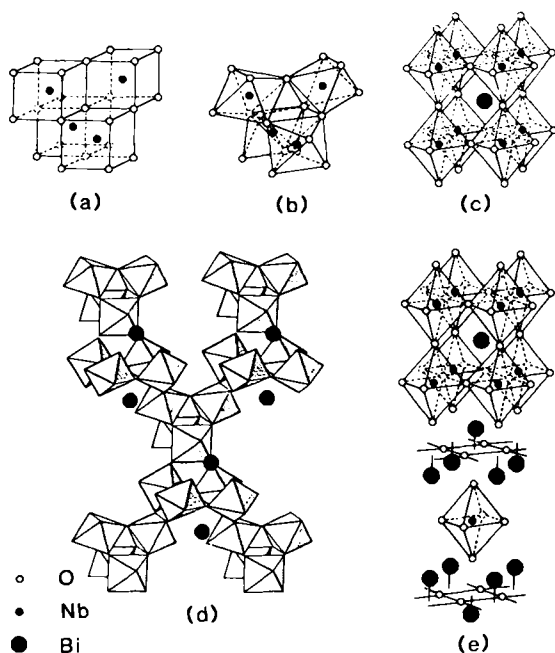


Abb. 30. Die sogenannten festen Lösungen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und Oxiden wie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  usw. bilden, in Abhängigkeit von der genauen Zusammensetzung, wohldefinierte Überstrukturen, die auf Fluorit- (a), Pyrochlor- (b), Perowskit- (c), Perowskit/Pyrochlor- (d) und der Aurivillius-Struktur (e) basieren (siehe Text) [119, 121].

serstoffen sind. Ihre Strukturen sind in Abbildung 31 gezeigt. Noch ist nicht klar, ob diese Festkörper echte uniforme heterogene Oxidkatalysatoren sind. Allerdings verlieren sie leicht Sauerstoff beim Kontakt mit Kohlenwasserstoffen<sup>[125]</sup>. Schließlich wurden noch neue Strukturen

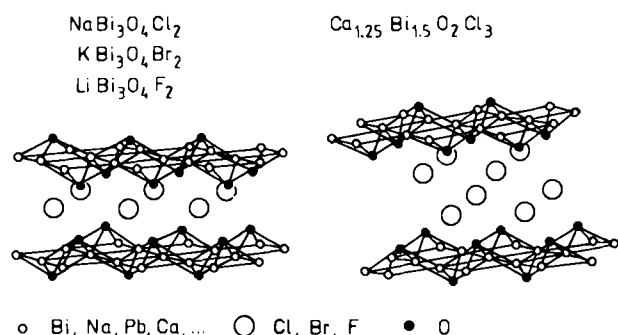


Abb. 31. Beispiele für Strukturen vom Sillén-Typ, die von bestimmten Schicht-Bismutoxidchloriden eingenommen werden; sie sind vielversprechende Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen [124].

gefunden, die Verwachsungen im Elementarzellenbereich aufweisen und aus den Endgliedern einer Aurivillius- und einer Sillén-Phase gebildet werden (allgemeine Formel  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\text{Cl}^-(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{BO}_{3n+1})$ , wobei die Kationen A und B wie in einem Perowskit zwei- bzw. sechsfach koordiniert sind)<sup>[126]</sup>; sowohl diese Spezies als auch andere<sup>[127]</sup> sind vielversprechende Oxidationskatalysatoren.

## 5. Nachwort

Wir haben gesehen, daß viele scheinbar völlig verschiedene Typen heterogener Katalysatoren mit einer Vielfalt an Strukturen und Zusammensetzungen zur gleichen Fa-

milie gehören, deren wichtigstes Charakteristikum eine gleichmäßige Verteilung der aktiven Zentren ist. Abgesehen von ihrer praktischen Zweckmäßigkeit bekräftigt diese Klassifizierung die generelle Bedeutung von Planung und Synthese neuer Festkörper für die Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren. Sie demonstriert auch die Anwendbarkeit der meisten Strukturanalysemethoden der Festkörperchemie auf die Hauptprobleme bei der Charakterisierung dieser rasch größer werdenden Klasse anorganischer Katalysatoren, von denen viele bereits industriell eingesetzt werden (siehe Tabelle 1).

Klassifizierungen bringen es häufig mit sich, daß Unterschiede verwischt werden. So gibt es z. B. für Zeolith-Katalysatoren zwei Situationen, in denen nicht mehr alle aktiven Zentren gleichmäßig im Innern verteilt sind. Erstens können einige der aktiven Elemente des Gerüsts (z. B.  $\text{Al}^{3+}$  im tetraedrisch strukturierten Makroanion) teilweise herausgelöst sein und sich in den Zeolith-Hohlräumen befinden; die entstehenden Aluminiumspezies, die oft, aber eben nicht immer gleichmäßig verteilt sind, könnten selbst katalytisch aktiv sein. Zweitens findet man, daß Platin oder andere Edelmetalle, die im Innern eines Zeoliths gleichmäßig atomar (Partikel bis ca. 5 Å Durchmesser) verteilt sind – difunktionelle Katalysatoren –, dazu neigen zu aggregieren, zu sintern und zu wachsen. Bezüglich seiner Brønsted-Acidität wäre der resultierende Katalysator immer noch uniform, aber bezüglich der Platinverteilung wäre er jetzt ein Katalysator der Kategorie 1 (siehe Tabelle 1). Tonmineral- und Pillar-Tonmineral-Katalysatoren können bei längerem Einsatz manchmal zusammenfallen; sie sind dann nicht länger uniform, und nur ihre äußere Oberfläche ist noch katalytisch aktiv, d. h. auch sie ähneln dann den Katalysatoren der Kategorie 1. Bei Oxiden findet man gelegentlich, daß sogar am Anfang der sakrifizielle Verlust von Sauerstoff und die anschließende Sauerstoffaufnahme auf die äußere Oberfläche beschränkt sind, das gesamte Innere des Oxids ist nicht beteiligt. Außerdem zeigen einige Oxidkatalysatoren, deren Funktionsprinzip der sakrifizielle Verlust von strukturell gebundenem Sauerstoff ist, besseres Verhalten, wenn sie in Kontakt mit einer zweiten oder dritten festen Komponente, gewöhnlich Oxiden, sind. Es ist dann nicht länger angemessen, von uniformen heterogenen Katalysatoren zu reden. Bei selektiven Hydrierkatalysatoren wie dem bekannten Kupferchromit-System<sup>[128]</sup>, in dem gleichmäßig verteilte Platinteilchen Wasserstoffatome aus einem  $\text{H}_2$ -Reservoir innerhalb der Bronze freisetzen – umgekehrter Spillover-Katalysator<sup>[129]</sup> – könnte man ebenfalls von Katalysatoren der Kategorie 2 sprechen. Vielleicht sind auch sehr fein verteilte Metallkatalysatoren kolloidaler Dimensionen als uniform im hier definierten Sinne zu betrachten.

Im großen und ganzen ist die Klassifizierung uniformer heterogener Katalysatoren sowohl aus praktischen als auch aus anderen Gründen nützlich. Da die Gesamtstruktur des festen Katalysators und nicht nur die Oberfläche von Bedeutung ist, kann der Chemiker die ganze Palette alter und neuer Synthesemethoden für die Entwicklung neuer Katalysatoren einsetzen. Viele dieser Verbindungen sind metastabile Festkörper. Die Pionierarbeit über Strukturvariationen bei Metalloxiden von *Magneli*<sup>[130]</sup>, der als erster die hexagonale Form der Wolframbronze  $\text{WO}_3$  hergestellt hat (Abb. 32, vgl. auch Abb. 27 oben), könnte dazu

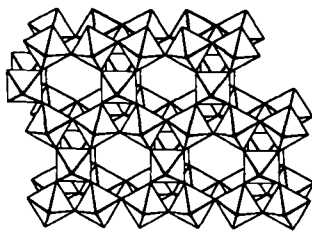


Abb. 32. Struktur von hexagonalem WO<sub>3</sub> mit eindimensionalen Tunneln entlang der c-Achse [130].

anregen. Ähnliches bei Metalloxiden durchzuführen; bei Zeolithen und Aluminiumphosphaten ist es bereits geschehen. Die von ihren französischen Urhebern *Figlarz*, *Livage* und *Rouxel*<sup>[131–133]</sup> als „chimie douce“ bezeichnete „sanfte“ Chemie, die bereits in großem Maße von anderen Gruppen<sup>[132–139]</sup> genutzt wird, dürfte eine wichtige Rolle bei der Herstellung neuer uniformer heterogener Katalysatoren spielen.

Wichtig ist auch die Erkenntnis der Bedeutung der Chemie des Innern uniformer Katalysatoren; Fortschritte bei der Strukturbeschreibung von Festkörpern durch die Verwendung von Äquipotential- und Minimalpotentialflächen<sup>[140, 141]</sup> können ein tieferes Verständnis der chemischen Eigenschaften dieser Klasse heterogener Katalysatoren bringen.

Eingegangen am 22. August 1988 [A 703]  
Übersetzt von Dr. Evamarie Hey, Stuttgart

- [1] J. A. Rabo, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 202.
- [2] E. G. Derouane in M. S. Whittingham, A. J. Jacobson (Hrsg.): *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982, S. 101.
- [3] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Nature (London)* 309 (1984) 589.
- [4] J. M. Thomas, *Proc. Int. Congr. Catal.* 8th 1 (1984) 31.
- [5] S. Ramdas, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, P. W. Betteridge, E. K. Davies, *Angew. Chem.* 96 (1984) 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 671.
- [6] W. Hölderich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 226.
- [7] A. Weiss, *Clays Clay Miner.* 10 (1963) 191.
- [8] A. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 850.
- [9] J. M. Thomas in [2], S. 55.
- [10] T. J. Pinnavaia, *Science (Washington)* 220 (1983) 365.
- [11] J. A. Ballantine, J. H. Purnell, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 157.
- [12] R. M. Barrer, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 311 (1984) 333.
- [13] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, *Proc. Int. Conf. Zeolites 5th* 1980, 94.
- [14] P. A. Diddams, J. M. Thomas, W. Jones, J. A. Ballantine, J. H. Purnell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1340.
- [15] D. Plee, F. Borg, L. Gatineau, J. J. Fripiat, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2362.
- [16] D. T. B. Tennakoon, W. Jones, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986) 3081.
- [17] J. W. Johnson, J. F. Brody in M. M. J. Treacy, J. M. Thomas, J. M. White (Hrsg.): *Microstructure and Properties of Catalysts (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 111)* (1988) 257.
- [18] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* 3 (1954) 41.
- [19] A. W. Sleight in J. J. Burton, R. L. Garten (Hrsg.): *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York 1977, S. 181.
- [20] R. K. Grasselli, J. D. Burchington, *Adv. Catal.* 30 (1981) 133.
- [21] W. M. H. Sachtler, N. H. de Boer, *Proc. Int. Congr. Catal.* 3rd 1965, 252.
- [22] C. R. Adams, T. Jennings, *J. Catal.* 2 (1963) 63.
- [23] J. Haber, *Catal. Sci. Technol.* 2 (1981) 13.
- [24] A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. London A* 394 (1984) 223.
- [25] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- [26] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, T. R. Gajeh, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092.
- [27] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in P. A. Jacobs (Hrsg.): *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 103.
- [28] S. I. Zones, *U.S.-Pat. Nr.* 4665 110, 1987.
- [29] a) P. J. Grobet, J. Martens, P. A. Jacob et al. (Hrsg.): *Innovation in Zeolite Materials Science*, Elsevier, Amsterdam 1987; b) J. M. Bennett, B. K. Marcus in [29a], S. 209.
- [30] E. A. Mamedov, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* 50 (1981) 291.
- [31] Dies soll nicht bedeuten, daß der feste Katalysator völlig frei von verschiedenen Arten kohärenter Verwachsungen, Zonenbildung oder anderen Strukturdefekten ist. Vielmehr gebrauchen wir den Ausdruck „uniform“ in dem Sinn, daß innerhalb eines Mikrobereichs des Katalysators die aktiven Zentren gleichmäßig verteilt sind.
- [32] C. N. R. Rao, J. M. Thomas, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 113.
- [33] D. C. Phillips, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 57 (1967) 484.
- [34] A. R. Fersht: *Enzyme Structure and Mechanism*, Freeman, New York 1977.
- [35] A. R. Fersht, J.-P. Shi, A. J. Wilkinson, D. M. Blow, P. Carter, M. M. Y. Waye, G. P. Winter, *Angew. Chem.* 96 (1984) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 467.
- [36] A. J. Russell, A. R. Fersht, *Nature (London)* 328 (1987) 496.
- [37] G. A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1499.
- [38] G. Ertl, J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985.
- [39] a) H. Knözinger, B. G. Gates, H. H. Lamb, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1127; b) C. O'Donohue, J. K. A. Clarke, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 649; c) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Buckner, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91; d) N. D. S. Canning, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2437; e) Y. I. Yermakov in B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov (Hrsg.): *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 1; f) W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1824; g) Chong Zheng, Y. Apeloig, R. Hoffmann, *ibid.* 110 (1988) 749.
- [40] J. T. Yates, J. N. Russell, S. M. Gates in R. Vanselow, R. F. Howe (Hrsg.): *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Vol. 6 (Springer Ser. Surf. Sci. 5), Springer, Berlin 1986, S. 237.
- [41] Es gibt nur sehr wenige Methoden, die geeignet sind, Übergangszustände von Reaktionen zu untersuchen. Wenn man von zeitlich aufgelösten Experimenten redet, so ist es eine große Leistung, wenn man in den Nanosekundenbereich kommt. Aber dieser Bereich liegt noch immer um etwa fünf Größenordnungen unter dem, in dem sich die fundamentalen Prozesse chemischer Reaktionen abspielen. Erst kürzlich wurde die Femtosekunden-Zeitskala erreicht, womit einfache Gasphasen-Reaktionen in Realzeit untersucht werden können: M. J. Rosker, T. S. Rose, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 175; M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, *Science (Washington)* 241 (1988) 1200.
- [42] S. R. Elliot, C. N. R. Rao, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* 98 (1986) 31; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 31; J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, *Prog. Inorg. Chem.* 35 (1987) 1.
- [43] X. D. Zhu, H. Suhr, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 3047.
- [44] I. E. Maxwell, *Adv. Catal.* 31 (1982) 1.
- [45] W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, *Prog. Solid State Chem.* 16 (1985) 1.
- [46] G. K. Borekov, K. M. Minachev (Hrsg.): *Applications of Zeolites in Catalysis*, Akademiai Kiado, Budapest 1979.
- [47] H. Heinemann, *Catal. Sci. Technol.* 1 (1981) 1; siehe auch: K. Hedden, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* 55 (1983) 907; C. Besoukhanova, D. Barthomeuf, J. Guidot, M. Breyse, J. R. Bernard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 77 (1981) 1595.
- [48] M. F. M. Post, T. Huisingia, G. A. Emeis, J. M. Nanne, W. H. T. Stork, persönliche Mitteilung.
- [49] J. M. Thomas, J. Klinowski, *Adv. Catal.* 33 (1985) 191; G. Engelhardt, D. Michel: *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, England 1987.
- [50] G. Perego, G. Bellusi, C. Corno, M. Taramasso, F. Bounomo, A. Esposito in Y. Murakami, J. Ward (Hrsg.): *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Kodansha, Tokyo 1986, S. 129; siehe auch B. Natari in [29a].
- [51] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
- [52] A. K. Cheetham, J. C. Taylor, *J. Solid State Chem.* 21 (1977) 253.
- [53] A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 337.
- [54] R. S. Brown, B. E. Hingerty, J. C. Dewan, A. Klug, *Nature (London)* 303 (1983) 543.
- [55] P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, A. Kiss, G. Schobel, *React. Kinet. Catal. Lett.* 14 (1980) 481; siehe auch X. S. Liu, J. M. Thomas, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 582.
- [56] W. M. Meier, D. H. Olson: *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2. Aufl., Butterworths, London 1987, S. 221.
- [57] J. M. Thomas, G. R. Millward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1382.
- [58] G. R. Millward, S. Ramdas, J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London A* 399 (1985) 57; siehe auch M. Audier, J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, L. A. Bursill, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 581.

- [59] J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* 8 (1982) 13; siehe auch M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, D. E. W. Vaughan, R. A. Beyerlein, S. B. Rice, C. B. De Gruyter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 111 (1988) 1.
- [60] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature (London)* 332 (1988) 249.
- [61] M. E. Leonowicz, D. E. W. Vaughan, *Nature (London)* 329 (1987) 819.
- [62] D. E. Akporiaye, S. D. Pickett, A. K. Nowak, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, *Catal. Lett.* 1 (1988) 133.
- [63] G. R. Millward, J. M. Thomas, S. Ramdas, M. T. Barlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 79 (1983) 1075.
- [64] N. Y. Cheng, W. W. Kaeding, F. S. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6783.
- [65] J. R. Anderson, K. Fogar, T. Mole, R. A. Rajadyaksha, J. V. Sanders, *J. Catal.* 58 (1979) 114.
- [66] A. F. Wells: *Three Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York 1977.
- [67] Viele mathematisch orientierte Kristallographen haben die Tesselationstheorie zur Beschreibung sowohl anorganisch als auch biologisch wichtiger Strukturen benutzt, die aus kontinuierlichen Netzen bestehen; siehe beispielsweise E. D. T. Atkins, J. K. Sheehan, I. A. Nieduszynski, *J. Mol. Biol.* 91 (1975) 153. Gute Übersichtsartikel über Geometrie und Wechselbeziehungen innerhalb tetraedrischer Netzwerke in Zeolithen: J. V. Smith, *Chem. Rev.* 88 (1988) 149; F. C. Hawthorne, J. V. Smith, *Can. Mineral.* 24 (1986) 643; D. E. Akporiaye, G. D. Price, *Zeolites*, im Druck.
- [68] M. E. Davies, C. Saldorriaga, C. Montes, J. Ganca, C. Crowder, *Nature (London)* 331 (1988) 698.
- [69] a) J. A. Rabo in H. G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.): *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, *Proc. Int. Symp.*, Würzburg, September 1988, im Druck; b) R. J. Pellet, P. K. Coughlin, E. S. Shamshouin, J. A. Rabo, *ACS Symp. Ser.* 368 (1988) (*Perspectives in Molecular Sieve Science*), S. 512.
- [70] R. A. van Nostrand, W. S. Santelli, S. I. Zones, *ACS Symp. Ser.* 368 (1988) 236.
- [71] G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Chem. Soc. Spec. Publ.* 33 (1980) 133.
- [72] D. E. Akporiaye, unveröffentlicht.
- [73] D. E. Akporiaye, G. D. Price, *Zeolites*, im Druck.
- [74] V. B. Kazansky, V. Yu. Borovkov, L. M. Kustov, *Zeolites* 3 (1983) 77.
- [75] J. Sauer, W. Schirmer in [29a], S. 323.
- [76] R. Vetrivel, C. R. A. Catlow, E. A. Colbourn in [29a], S. 309.
- [77] J. Dwyer in [29a], S. 444.
- [78] Y. Morikawa, K. Takagi, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *8th Int. Congr. Catal., Berlin, 2.-6. Juli 1984*, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [79] D. T. B. Tennakoon, W. Jones, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986) 545.
- [80] R. M. Lewis, K. C. Ott, R. A. van Santen, *US-Pat. Nr.* 4 510 257, 1985.
- [81] R. M. Barrer: *Zeolites and Clay Minerals as Adsorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, New York 1978, S. 407.
- [82] R. H. Loeppert, M. M. Mortland, T. J. Pinnauaia, *Clays Clay Miner.* 27 (1979) 201.
- [83] G. J. Bantly, R. Burch, *Appl. Catal.* 19 (1985) 175.
- [84] S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, *Mater. Chem. Phys.* 17 (1987) 87.
- [85] J. M. Oades, *Clays Clay Miner.* 32 (1984) 49.
- [86] G. W. Brindley, S. Yamanaka, *Am. Mineral.* 64 (1979) 830.
- [87] D. E. W. Vaughan, *ACS Symp. Ser.* 368 (1988) 271.
- [88] M. L. Ocelli, *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 337.
- [89] M. L. Ocelli, *Proc. Int. Clay Conf., Denver 1985*, Clay Minerals Soc., IN, USA 1987, S. 319.
- [90] J. M. Thomas, S. E. Morsi, J. P. Desvergne, *Adv. Phys. Org. Chem.* 15 (1977) 63.
- [91] J. M. Thomas in J. V. Acrivos, A. D. Yoffe, N. F. Mott, (Hrsg.): *Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter*, Reidel, Dordrecht 1984, S. 521.
- [92] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. A* 311 (1984) 271.
- [93] J. A. Ballantine, J. H. Purnell, J. M. Thomas, D. T. B. Tennakoon, W. Jones, *Chem. Lett.* 1985, 763.
- [94] W. Jones, D. T. B. Tennakoon, J. M. Thomas, L. J. Williamson, J. A. Ballantine, J. H. Purnell, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* 92 (1983) 27.
- [95] J. A. Ballantine in R. Setton (Hrsg.): *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 197.
- [96] J. A. Ballantine, J. H. Purnell, J. M. Thomas, *Clay Miner.* 18 (1983) 347.
- [97] J. H. Purnell, J. M. Thomas, P. A. Diddams, J. A. Ballantine, W. Jones, unveröffentlicht.
- [98] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Adv. Catal.* 30 (1981) 133.
- [99] A. W. Sleight, W. J. Linn, *J. Catal.* 41 (1976) 134.
- [100] a) J. M. Herrmann, M. J. Pires und M. F. Portella (*J. Chem. Soc. Faraday Trans. 81* (1985)) sowie J. F. Brazdil und R. R. Grasselli (*J. Catal.* 79 (1983) 104) beschreiben unter anderem die Verwendung von  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $x \geq 1$ ) als einphasigen, nicht zurückgewinnbaren Oxidationskatalysator; b) J. Haber, *Proc. Int. Congr. Catal. 8th* 1 (1984) 85.
- [101] B. C. H. Steele, I. Kelly, H. Middleton, R. Rudkin, *Solid State Ionics*, im Druck.
- [102] B. A. Boukamp, I. C. Vinke, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, im Druck.
- [103] R. J. H. Verhoeve in J. J. Burton, R. L. Garten (Hrsg.): *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York 1977, S. 129.
- [104] V. V. Popovskii, G. K. Borekov, V. S. Muzykantov, V. A. Sazonov, S. G. Sbukmikov, *Izvestiya Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 10* (1969) 786.
- [105] D. J. Buttrey, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *Philos. Mag.* 53 (1986) 897.
- [106] J. Haber, *Catal. Sci. Technol.* 2 (1981) 13.
- [107] D. A. Jefferson, J. M. Thomas, R. K. Grasselli, M. K. Uppal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 594.
- [108] J. M. Thomas, D. A. Jefferson, G. R. Millward, *JEOL News Ser. Electron Opt. Instrum.* 23 E (1985) 7.
- [109] J. Berggren, *Acta Chem. Scand.* A 37 (1985) 7.
- [110] Y. Bando, Y. Sekikawa, H. Yamanura, Y. Matsui, *Acta Crystallogr.* A 37 (1981) 723.
- [111] M. Alario-Franco, J.-C. Joubert, J. P. Levy, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 733.
- [112] J.-C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Struct. Bonding* 47 (1981) 1.
- [113] A. Reller, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, M. K. Uppal, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 913.
- [114] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 130.
- [115] R. A. Beyerlein, A. J. Jacobson, K. R. Poeppelmeier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 225.
- [116] R. A. Beyerlein, K. R. Poeppelmeier, A. J. Jacobson, *US-Pat. Nr.* 4 503 166 (1985).
- [117] M. Hervieu, B. Domenges, J. Provost, F. Deslandes, B. Raveau, B. Chevalier, J. Etourneau, *Angew. Chem.* 100 (1988) 403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 440.
- [118] J. Torrance, T. Tokura, A. Nazzari, S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 542.
- [119] Zhou Wuzong, D. A. Jefferson, M. Alario-Franco, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 512.
- [120] Zhou Wuzong, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, A. Harriman, *J. Solid State Chem.* 72 (1988) 126.
- [121] Zhou Wuzong, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *J. Solid State Chem.* 70 (1987) 129.
- [122] A. Harriman, J. M. Thomas, Zhou Wuzong, D. A. Jefferson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 111 (1988) 295.
- [123] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 242 (1939) 41; *ibid.* 246 (1941) 115.
- [124] W. Ueda, J. M. Thomas, *9th Int. Congr. Catal.*, Calgary, June 1988, Paper 123; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1148.
- [125] J. Williams, J. M. Thomas, unveröffentlicht.
- [126] J. F. Ackerman, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 883.
- [127] K. D. M. Harris, W. Ueda, J. M. Thomas, G. W. Smith, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1364.
- [128] M. Daage, J. P. Bonnelle in J. Pojank (Hrsg.): *Spillover of Adsorbed Species*, Elsevier, Amsterdam 1983, S. 261.
- [129] P. A. Sermon, G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 76 (1980) 889.
- [130] A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* 7 (1983) 315.
- [131] M. Figlarz, *Chem. Scr.* 28 (1988) 3.
- [132] J. Livage, *Chem. Scr.* 28 (1988) 9.
- [133] J. Rouxel, *Chem. Scr.* 28 (1988) 33.
- [134] Siehe *Rev. Chim. Miner.* 21 (1984) Nr. 20.
- [135] H. Rebbah, G. Desgandin, B. Reaveau, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1125.
- [136] D. W. Murphy, C. Cros, F. J. Di Salvo, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3027.
- [137] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; 100 (1988) 1446 bzw. 27 (1988) 1392.
- [138] G. Svensson, L. Kihlberg, *J. React. Solids*, im Druck.
- [139] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan: *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1986, Kap. 7.
- [140] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.
- [141] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 225.