

Feste Ionenleiter in der heterogenen Katalyse

Von Hans-Günther Lintz* und Costas Georgeos Vayenas

Spätestens seit der Einführung von Dreiwegekatalysatoren zur Nachbehandlung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren ist die elektrochemische Messung der Sauerstoffaktivität mit Hilfe von ionenleitenden festen Elektrolyten (Stichwort: λ -Sonde) allgemein bekannt geworden. Die Verwendung von festen Ionenleitern ist aber nicht auf regeltechnische Aufgaben beschränkt. Vielmehr gibt es vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, und man kann so verschiedenartigen Fragen nachgehen wie der Möglichkeit der Oxidbildung bei Reaktionen an Edelmetallen oder der Verbesserung von Selektivität und Ausbeute bei der Epoxidierung von Ethen an Silberkatalysatoren. Darüber hinaus kann man sich gar mit der Möglichkeit beschäftigen, bei Reaktionen wie der partiellen Oxidation von Methanol außer dem Produkt Formaldehyd auch elektrische Energie zu gewinnen.

1. Einleitung

Feste Ionenleiter haben in Technik und Forschung vielfache Anwendung gefunden. Am bekanntesten sind wohl die elektrochemischen Messungen auf dem Gebiet der Thermodynamik (Freie Enthalpien, Partialdrücke, Aktivitäten) und der Kinetik (Sauerstoffdiffusion in Metallen, Deckschichtbildung) mit galvanischen Festkörperketten^[1, 2]. Ionenleiter werden als Bestandteile von Brennstoffzellen, Batterien, Sensoren und chemotronischen Bauelementen verwendet^[3]. Als spezielle Beispiele können in der Forschung die Messung von Trägheitskräften^[4] und in der Technik pH-Messungen in wässrigen Systemen bei hohen Temperaturen und Drücken genannt werden^[5]. Auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse sind bislang ausschließlich Sauerstoffionenleiter eingesetzt worden. Von den Oxiden ZrO_2 , ThO_2 und CeO_2 (siehe Tabelle 1 in^[3]) wird im allgemeinen Zirkoniumdioxid angewendet, das wegen der besseren Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen normalerweise mit Y_2O_3 und nicht mit CaO dotiert ist.

Spätestens mit der Einführung von Dreiwegekatalysatoren zur Nachbehandlung von Abgasen aus Ottomotoren ist die elektrochemische Messung der Sauerstoffaktivität unter Anwendung derartiger Ionenleiter allgemein bekannt geworden. An Dreiwegekatalysatoren werden Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxide gleichzeitig entfernt, wenn die Abgase eine bestimmte Zusammensetzung haben. Deshalb wird das Kraftstoff-Luft-Verhältnis im Motor geregelt und der Sauerstoffgehalt im Abgas mit der λ -Sonde überprüft. Letzteres geschieht elektrochemisch durch die Messung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der nachstehend schematisierten Festkörperkette.

Abgas | Elektrode || Festkörperelektrolyt || Elektrode | Luft
(Meßseite) (Referenzseite)

Die Anwendung von festen Ionenleitern in der heterogenen Katalyse ist aber nicht auf regelungstechnische Aufgaben beschränkt. Wagner^[6] hat als erster vorgeschlagen, im

Fall von heterogen katalysierten Oxidationen zusätzlich zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit noch die Sauerstoffaktivität an der Oberfläche mit Hilfe eines festen Ionenleiters potentiometrisch zu bestimmen. Dabei wird ein offenes System im stationären Zustand untersucht, in dem eine Elektrode der galvanischen Kette (Meßseite) zugleich die katalytisch aktive Oberfläche bildet. Bei der Aktivitätsbestimmung erhält man somit eine Größe, die für die Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen charakteristisch ist. Derartige Messungen sind erstmals von Vayenas und Saltsburg^[7] bei einer Untersuchung der Oxidation von SO_2 an Platin erfolgreich durchgeführt worden.

Darüber hinaus ist versucht worden, mit der gleichen Anordnung die Kinetik des Reaktionsablaufs dadurch zu beeinflussen, daß durch eine außen angelegte Spannung Sauerstoff zur katalytisch wirksamen Oberfläche hin oder von ihr weg transportiert wird^[8]. Schließlich wird die Möglichkeit untersucht^[9], die aufgrund des Reaktionsablaufs auftretende Potentialdifferenz zwischen den Elektroden zumindest teilweise zu nutzen und somit gleichzeitig elektrische Energie zu gewinnen und eine heterogen katalysierte Reaktion selektiv ablaufen zu lassen.

Im folgenden sollen nach der Darstellung des Meßprinzips und der Beschreibung der Präparationsmethoden die zitierten drei Möglichkeiten der Anwendung von festen Ionenleitern in der heterogenen Katalyse beispielhaft abgehandelt werden.

2. Meßprinzip und Präparation

Die wohl bekannteste elektrochemische Methode der Bestimmung einer Aktivität ist die potentiometrische Messung des pH-Wertes. Bei Benutzung der Normalwasserstoffelektrode läuft die potentialbestimmende Reaktion an der Dreiphasengrenzlinie Gas-Metall-Elektrolyt ab. Bei gleichem Wasserstoffpartialdruck an beiden Elektroden der galvanischen Kette wird der pH-Wert einer Lösung relativ zur bekannten Wasserstoffionenaktivität einer zweiten Lösung durch Messung der sich einstellenden Potentialdifferenz bestimmt.

Bei der elektrochemischen Messung des Sauerstoffpartialdrucks mit der Festkörperkette läuft die potentialbestimmende Reaktion (1)



[*] Prof. Dr. H.-G. Lintz

Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität
Postfach 6380, Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. C. G. Vayenas

Institute of Chemical Engineering

and High Temperature Chemical Processes

P.O. Box 1239, GR-26110 Patras (Griechenland)

wiederrum an der Dreiphasengrenzlinie Gas-Elektrode-Elektrolyt ab. Im Gegensatz zur pH-Messung ist aber nunmehr die Sauerstoffionenaktivität an beiden Elektroden gleich und der Sauerstoffpartialdruck unterschiedlich. Die potentiometrische Messung liefert somit den Wert des Sauerstoffpartialdrucks auf der Meßseite (M) bei bekanntem Wert auf der Referenzseite (R, z. B. Luft). Es gilt die Nernst-Gleichung (2)

$$E = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{O_2}^M}{p_{O_2}^R} \quad (2)$$

Die Meßanordnung ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

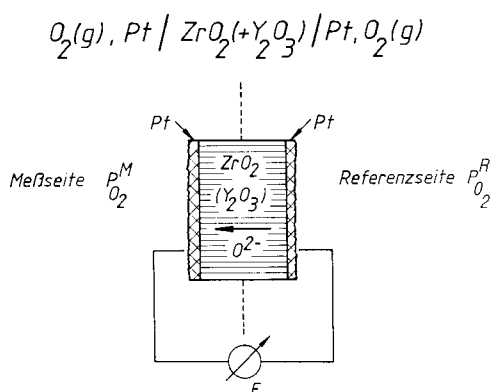


Abb. 1. Die elektrochemische Zelle: Schematische Darstellung der Meßanordnung.

Die Gültigkeit der Nernst-Gleichung beruht auf folgenden Voraussetzungen:

- es gibt nur die eine potentialbestimmende Reaktion (1);
- die Leitfähigkeit des festen Elektrolyten beruht ausschließlich auf Sauerstoffionen;
- die an der Elektrode ablaufenden Elementarprozesse sind im Gleichgewicht.

Die erste Forderung ist bei Messungen in Sauerstoff-Inertgas-Mischungen eo ipso erfüllt. Beim üblicherweise benutzten Elektrolyten – mit Yttriumoxid dotiertem, stabilisiertem Zirkoniumdioxid –, ist nachgewiesen worden, daß der Anteil elektronischer und kationischer Leitfähigkeit vernachlässigbar klein ist^[10–12].

Die dritte Forderung ist prinzipiell nur bei stromloser Messung der Potentialdifferenz erfüllt, kann aber in praxi in sehr guter Näherung erreicht werden. An einer Platinelektrode können wir dabei folgende Einzelschritte unterscheiden:

- die dissoziative Chemisorption des Sauerstoffs;
- den Konzentrationsausgleich innerhalb der chemisorbierten Schicht;
- die elektrochemische Reaktion an der Dreiphasengrenzlinie Gas-Metall-Elektrolyt.

In Abbildung 2 ist die poröse Elektrode schematisch dargestellt. Die genannten Voraussetzungen erfordern, daß sowohl in der Gasphase als auch in der chemisorbierten Schicht senkrecht zur Elektrolytoberfläche keine Gradienten der Sauerstoffkonzentration auftreten. Außerdem darf auch

keine Konzentrationspolarisation im Innern des Elektrolyten stattfinden.

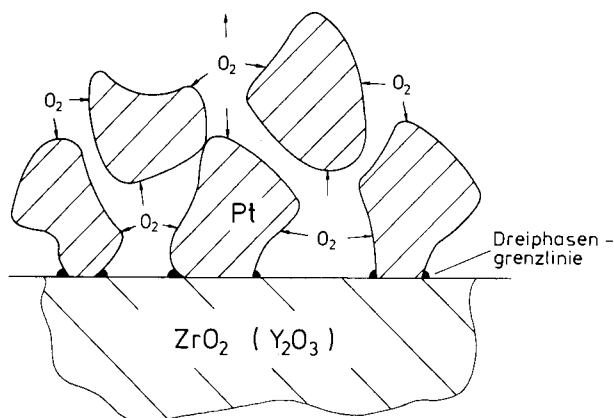


Abb. 2. Schematische Darstellung der porösen Platinelektrode.

Bei der von Wagner^[6] vorgeschlagenen Messung ist nun die Elektrode der Meßseite gleichzeitig katalytisch aktive Oberfläche. Wenn, um wieder ein Beispiel zu nennen, die Gasphase Kohlenmonoxid als Sauerstoffacceptor enthält, wird an der Elektrode die Reaktion (3)



ablaufen. An der Meßseite sind dadurch neben Sauerstoff auch Kohlenmonoxid und Kohlendioxid vorhanden. Dies ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Die Sauerstoffaktivität an der Elektrode steht nicht mehr mit dem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase im Gleichgewicht. Wir messen vielmehr eine Größe, die für die Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen charakteristisch ist. Der aus der Potentialdifferenz mit der Nernst-Gleichung berechnete Wert

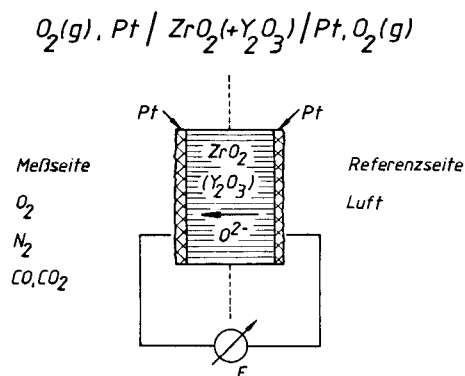


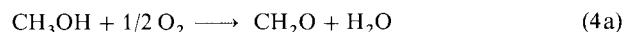
Abb. 3. Die elektrochemische Zelle (offenes System): Schematische Darstellung der Anordnung für potentiometrische Messungen im reagierenden System.

des Sauerstoffpartialdrucks $p_{O_2}^v$ ist nunmehr kleiner als der Wert des Partialdrucks in der Gasphase $p_{O_2}^M$. Der so bestimmte virtuelle Sauerstoffdruck wäre mit der Sauerstoffaktivität an der Elektrodenoberfläche bei Abwesenheit der Reaktion im Gleichgewicht.

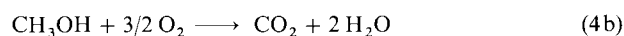
Die formale Anwendung von Gleichung (2) im Fall des reagierenden Systems ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn

auch bei Gegenwart zusätzlicher Spezies in der Gasphase die potentialbestimmende Reaktion eindeutig durch Gleichung (1) beschrieben ist.

Der bei der potentiometrischen Messung der Sauerstoffaktivität erhaltene Wert ist kein Gleichgewichtswert, sondern wird hauptsächlich durch die Bedeckung der Elektrode mit Sauerstoff im stationären Zustand bestimmt. Legt man von außen ein Potential an, so kann dieser stationäre Wert der Aktivität durch den Transport von Sauerstoffionen von oder zu der Katalysatoroberfläche geändert werden. Das Ziel dieser Vorgehensweise ist die Beeinflussung der Selektivität der Reaktion. Beispielsweise soll bei der partiellen Oxidation von Methanol an Silber die Formaldehydbildung [Gl. (4a)]



gegenüber der Totaloxidation [Gl. (4b)]



begünstigt werden. Wird der Sauerstoffstrom galvanostatisch vorgegeben, so benutzt man die in Abbildung 4 gezeigte typische Meßanordnung. Der Katalysatorelektrode stehen nun je eine Referenz- und Arbeitselektrode gegenüber.

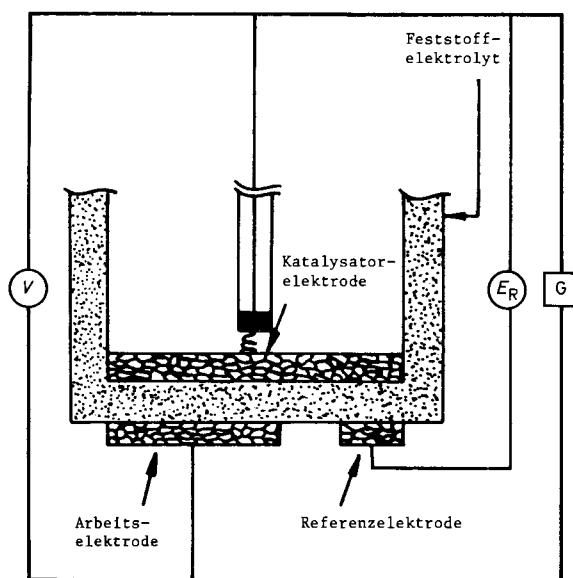
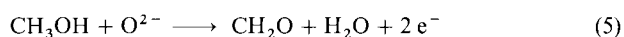


Abb. 4. Dreielektrodenanordnung zur Vorgabe des Sauerstoffionenstroms. V : angelegte Spannung; E_R : Referenzpotential; G : Galvanostat.

Zur Untersuchung der Möglichkeit, mit einer Brennstoffzelle gleichzeitig Chemikalien und Strom zu erzeugen, kann prinzipiell die gleiche Anordnung wie bei der potentiometrischen Messung benutzt werden; nur wird diesmal an der Anode von der Gasseite kein Sauerstoff zugeführt. Dieser diffundiert vielmehr durch den Feststoffelektrolyten an die Anode. Methanol wird bei der partiellen Oxidation [Gl. (4a)] durch anodische Oxidation zu Formaldehyd umgesetzt [Gl. (5)]:



Die zugehörige kathodische Sauerstoffreduktion ist wiederum durch Gleichung (1) gegeben.

Die beschriebenen Messungen sind natürlich nur dann sinnvoll, wenn sie in einem Temperaturbereich durchgeführt werden können, der für den Ablauf katalytischer Reaktionen von Interesse ist. Bei der potentiometrischen Bestimmung der Sauerstoffaktivität unter Reaktionsbedingungen ist die untere Grenze der Arbeitstemperatur dadurch festgelegt, daß die Nernst-Gleichung infolge von Polarisationserscheinungen nicht mehr erfüllt wird.

Zur Vermeidung von Konzentrationspolarisation muß der Festkörperelektrolyt eine möglichst hohe Leitfähigkeit aufweisen. Deshalb wird im allgemeinen Y_2O_3 -dotiertes anstelle von CaO -dotiertem Zirkoniumdioxid benutzt. Um die Reaktionsüberspannung, wie sie an Pt/O_2 -Elektroden bei tieferen Temperaturen auftritt^[13], herabzusetzen oder zu vermeiden, muß die Dreiphasengrenzlinie möglichst ausgedehnt sein. Dies ist durch die Art der Präparation der Elektrode vorgegeben, deren „Güte“ somit durch Messung der Austauschstromdichte bestimmt werden kann.

Zur Herstellung der porösen Elektroden kann man das Metall durch Vakuumverdampfung^[14], Elektronenstrahlverdampfung^[15] oder Zerstäubung^[8] aufbringen. Bei den meisten Untersuchungen werden Metallpasten benutzt, die in dünner Schicht auf den Elektrolyten aufgetragen werden. Diese Schicht wird anschließend einer festgelegten Temperaturbehandlung unterzogen. In den Pasten sind die Metallkristallite fein verteilt in einer organischen Matrix suspendiert, die im Verlauf der Temperaturbehandlung verdampft oder abgebrannt wird. Derartige Pasten sind häufig kommerziell erhältlich und werden bei der Präparation von Elektroden aus Platin^[17, 16–20], Silber^[16, 21], Gold^[16, 22] und Nickel^[23] benutzt. Da die Pasten häufig Flußmittel enthalten^[18], muß bei der Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen die mögliche Kontamination der Katalysatoren überprüft werden^[20]. In einer Variante dieser Präparation werden nicht die Metalle, sondern pulverförmige Metalloxide in einer organischen Flüssigkeit aufgeschlämmt und auf die Elektrolytoberfläche aufgetragen. Nach dem Trocknen wird die poröse Oxidschicht reduziert^[24].

Soll die Sauerstoffaktivität an der Oberfläche oxidischer Katalysatoren gemessen werden, bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten des Aufbaus von Festkörperketten. Bei ausreichender Eigenleitfähigkeit des Oxides kann die potentialbestimmende Reaktion (1) an der Dreiphasengrenzlinie Gas-Oxid-Elektrolyt ablaufen. In anderen Fällen wird das Oxid auf eine poröse Metallelektrode aufgebracht^[25, 26], und die elektrochemische Reaktion findet an der Dreiphasengrenzlinie Oxid-Metall-Elektrolyt statt. Die Oxidschicht muß gasundurchlässig sein, denn die Reaktion der gasförmigen Reaktanten am Elektrodenmetall würde die kinetische und potentiometrische Messung verfälschen.

3. Anwendungen von festen Ionenleitern in der heterogenen Katalyse

3.1. Potentiometrische Messung der Sauerstoffaktivität an der Katalysatoroberfläche im Betriebszustand

Bei diesen Messungen werden die Temperatur T und die Werte der Reaktantenkonzentrationen c_i vorgegeben. Meß-

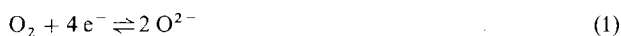
größen sind die Reaktionsgeschwindigkeit $r(T, c_i)$ und die Potentialdifferenz E zwischen den Elektroden auf Meß- und Referenzseite. Dabei ist es sinnvoll, zur Darstellung der Ergebnisse dem mit der Nernst-Gleichung (2) aus der Potentialdifferenz berechneten virtuellen Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2}^V$ eine Aktivität a_0 zuzuordnen [Gl. (6)],

$$a_0^2 \equiv p_{O_2}^V \quad (6)$$

wenn andere Oxidationsmittel als molekularer Sauerstoff benutzt werden.

Nach der in Abschnitt 1 erwähnten Untersuchung der Oxidation von SO_2 an Platin^[7] ist die Methode in mehreren Arbeiten angewendet worden, die sich mit folgenden Themen befassen: Oxidation von Ethen an Silber^[21] und Platin^[27], Oxidation von Propen an Silber^[28], Sorption von Sauerstoff an Platin^[29], Oxidation von Platin^[30] sowie Wechselwirkung von Kohlenmonoxid und Sauerstoff an Platin^[19, 31, 32].

Im letzten Fall ist auch diskutiert worden, inwieweit die potentialbestimmende Elektrodenreaktion (1)



tatsächlich eindeutig ist, und ob nicht wegen der ebenfalls möglichen Reaktion (7)



ein Mischpotential gemessen wird^[32]. Diese Frage ist eingehend behandelt worden^[33, 34, 38].

Schon bei der ersten Untersuchung^[7] konnten Nutzen und Grenzen der potentiometrischen Meßmethode aufgezeigt werden:

- Zur Interpretation wird häufig ein vorgelagertes Chemisorptionsgleichgewicht von Sauerstoff angenommen. Dies ist nicht statthaft. Die an der Oberfläche gemessenen Sauerstoffaktivitäten liegen um Größenordnungen unter den Werten, die in einem solchen Gleichgewicht erreicht werden müßten.
- Man kann den Bereichen der Gasphasenzusammensetzung, in denen jeweils eine bestimmte Geschwindigkeitsgleichung gilt, bestimmte Bereiche der Sauerstoffaktivität zuordnen. Die unter technischen Bedingungen gültigen Geschwindigkeitsgesetze sind an Werte der Sauerstoffaktivität gebunden, die höher sind als die im Hochvakuum maximal erreichbaren Werte. In derartigen Fällen eröffnen Grundlagenuntersuchungen unter idealisierten Bedingungen keinen Zugang zu den in praxi ablaufenden Vorgängen.

Die Bestimmung der thermodynamischen Größe Aktivität ermöglicht allerdings naturgemäß keine direkte Aussage über die Konzentration des Sauerstoffs an der Oberfläche, d.h. über den Bedeckungsgrad. Dies wäre nur bei Kenntnis der Adsorptionsisotherme des Sauerstoffs möglich. Deshalb können aus solchen Beobachtungen im allgemeinen keine sicheren Schlußfolgerungen über die Elementarvorgänge an der Oberfläche abgeleitet werden, ebenso wenig wie aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase.

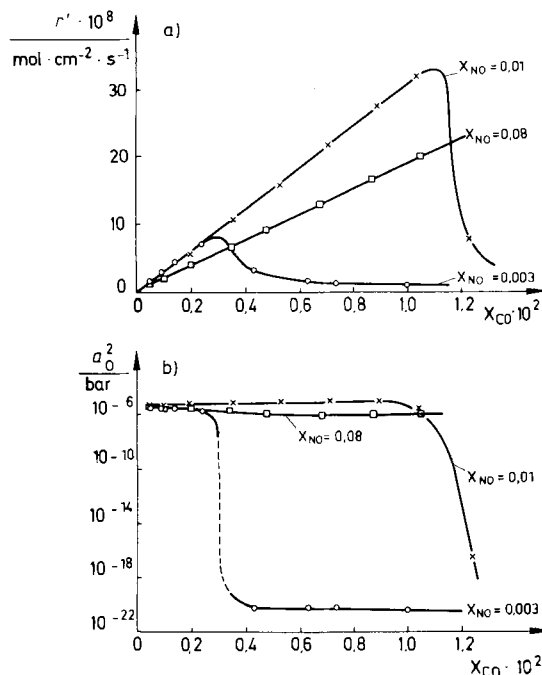


Abb. 5. Oxidation von Kohlenmonoxid durch Stickstoffmonoxid an Platin. a) Reaktionsgeschwindigkeit r' und b) Sauerstoffaktivität a_0^2 für mehrere Werte des NO-Molenbruchs bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ($T = 773 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$).

Der genannte Zusammenhang zwischen kinetisch einheitlichen Bereichen und der Sauerstoffaktivität an der Katalysatoroberfläche wird in Abbildung 5 am Beispiel der Oxidation von Kohlenmonoxid durch Stickstoffmonoxid an Platin gezeigt^[35]. Man sieht deutlich, daß in dem Bereich, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung bezüglich CO ist, hohe Werte der Sauerstoffaktivität gemessen werden (Abb. 5b). Ändert sich die Ordnung bezüglich CO zu negativen Werten, beobachtet man eine unstetige Verringerung der Sauerstoffaktivität bis auf äußerst geringe Werte. Der Gleichgewichtswert, der dem Gasphasenpartialdruck zuzuordnen ist, wird niemals erreicht. Der Befund, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen NO-Konzentrationen in der Gasphase ($X_{NO} = 0.08$) anscheinend durch Stickstoffmonoxid gehemmt wird (Abb. 5a), läßt sich dadurch erklären, daß an der Oberfläche zunehmend auch undissoziiertes NO sorbiert ist. Dies steht nicht im Widerspruch zu den gemessenen Werten der Sauerstoffaktivität^[35, 63].

Wesentliche Aufschlüsse liefert die potentiometrische Messung, wenn sich im Laufe der Reaktion die Phasenzusammensetzung des Katalysators ändern kann und diese aufgrund der Reaktionsbedingungen nicht von der Thermodynamik vorgegeben, sondern kinetisch bestimmt ist. Dann gibt der Meßwert der Sauerstoffaktivität an, welche Phase thermodynamisch stabil ist, und der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, inwieweit Phasenumwandlungen auch eingetreten sind. Dies kann am Beispiel der Oxidbildung bei der Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin gezeigt werden^[36].

Abbildung 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdrucks von Platinoxid^[30] zusammen mit potentiometrischen Meßwerten, wenn die Reaktion bei konstanten Reaktantenpartialdrücken und Umgebungsdruck durchgeführt wird. Man sieht, daß die Partialdrücke, die der Sauer-

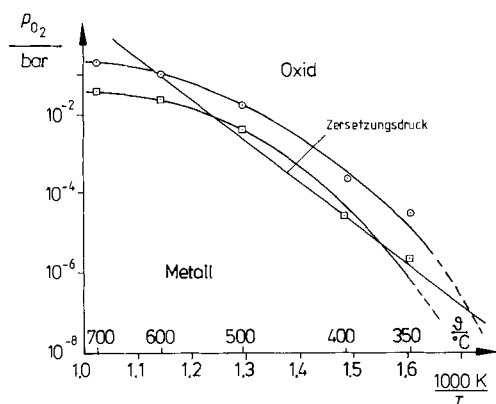


Abb. 6. Oxidation von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff an Platin. Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaktivität an der Platinoberfläche unter Reaktionsbedingungen. $X_{CO} = 3 \times 10^{-3}$; \circ $X_{O_2} = 0.2$; \square $X_{O_2} = 0.04$ (nach [36]).

stoffaktivität an der Katalysatoroberfläche zuzuordnen sind, in einem bestimmten Temperaturbereich größer sind als der entsprechende Zersetzungsdampfdruck. In diesem Bereich ist Platinoxid die thermodynamisch stabile Phase. Bei hohen Temperaturen ist der Zersetzungsdampfdruck höher als der an der Oberfläche eingestellte Wert; das Metall ist stabil. Bei niedrigen Temperaturen ist die Oberfläche von sorbiertem CO bedeckt, und die Sauerstoffaktivität ist dadurch ebenfalls zu gering, um die Oxidbildung zu ermöglichen. Die bei mittleren Temperaturen thermodynamisch mögliche Oxidbildung ist unter Reaktionsbedingungen tatsächlich beobachtet und durch Photoelektronenspektroskopie bestätigt worden [36].

Die Phasenänderung von Festkörpern wird als eine Ursache für nichtlineare Erscheinungen in der heterogenen Katalyse und für das Auftreten von Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit angesehen [37]. Deshalb ist von Bedeutung, daß die potentiometrische Methode nicht nur die Messung von Sauerstoffaktivitäten unter stationären Bedingungen ermöglicht, sondern daß auch die periodische Veränderung verfolgt werden kann. Dies ist in Abbildung 7 wiederum für den Fall der Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin ge-

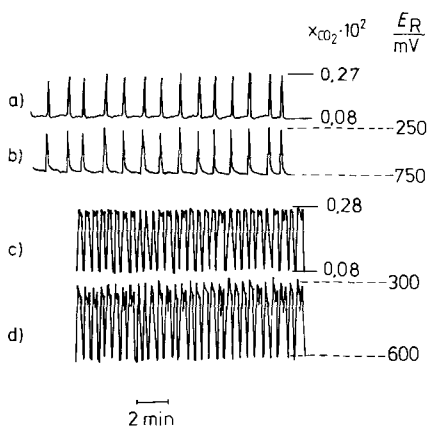


Abb. 7. Oxidation von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff an Platin. Oszillationen von Reaktionsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität an der Katalysatoroberfläche während der Reaktion bei 610 K. a)–d) siehe Text. Zusammensetzung des Eingangsgemisches: $X_{O_2} = 4.26 \times 10^{-2}$; $X_{CO} = 0.385 \times 10^{-2}$; Rest: N_2 . Reaktionsgeschwindigkeit:

$$1.3 < \frac{r' \cdot 10^9}{\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}} < 4.5.$$

zeigt [38]. Aufgetragen ist die zeitliche Änderung der Meßgrößen, des CO_2 -Molenbruchs im System (als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit r' , Abb. 7 a, c) und der Potentialdifferenz E (Abb. 7 b, d). Man erkennt, daß der zeitliche Verlauf beider Meßgrößen das gleiche Muster zeigt. Die Unterschiede der unter sonst gleichen Bedingungen gemessenen Größen beruhen auf der Katalysatorvorbehandlung. Der Katalysator ist entweder zuvor oxidiert (Abb. 7 a, b) oder reduziert (Abb. 7 c, d) worden.

Derartige Messungen sind bei der Oxidation von Ethen an Platin [27], CO an Platin [19, 32, 38] und H_2 an Nickel [39] durchgeführt worden. Die Ergebnisse stützen eindeutig die Hypothese der periodisch alternierenden Oxidation und Reduktion des Festkörpers als Ursache der Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die kinetisch bedingte Änderung der Phasenzusammensetzung von festen Katalysatoren ist besonders dann für die Technik wichtig, wenn, wie bei der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die Selektivität der Reaktion dadurch wesentlich geändert wird [40]. In diesen Fällen muß zur Reaktionslenkung ein bestimmter Wert der Sauerstoffaktivität an der Oberfläche eingestellt werden, obgleich sich die Zusammensetzung der Gasphase im Laufe der Reaktion ändert. Der Zusammenhang zwischen Selektivität und Sauerstoffaktivität kann prinzipiell mit der potentiometrischen Methode untersucht werden, wenn es gelingt, auch an oxidischen oder mit Oxid bedeckten Elektroden zu arbeiten. Deshalb werden in letzter Zeit zunehmend Anstrengungen in dieser Richtung unternommen [25, 41, 42].

3.2. Beeinflussung des Reaktionsablaufs durch elektrochemischen Sauerstofftransport von oder zu der Katalysatoroberfläche

Durch eine außen anliegende Spannung kann Sauerstoff von oder zu der katalytisch aktiven Elektrode transportiert werden. Wir wollen dies im folgenden als elektrochemischen Sauerstofftransport bezeichnen. Dadurch wird bei festgelegter Zusammensetzung der Gasphase die Sauerstoffaktivität an der Katalysatoroberfläche verändert. Es ist das Ziel dieser Vorgehensweise, den Reaktionsablauf durch die zusätzliche Sauerstoffquelle oder -senke zu beeinflussen.

Gemessen wird nunmehr die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur, der Reaktantenkonzentrationen und des galvanostatisch vorgegebenen Stroms i : $r = r(T, c_i, i)$. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit [Gl. (8)]

$$\Delta r = r(i) - r(i = 0) \quad (8)$$

kann mit der Geschwindigkeit des elektrochemischen Sauerstofftransports $i/2F$ verglichen werden. Wir können einen Verstärkungsfaktor A definieren [59]:

$$A = \frac{\Delta r}{|i/2F|} \quad (9)$$

Bei $A > 1$ spricht man von nicht-Faradayschem Verhalten [59], da die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit größer ist als die in der Zeiteinheit zu- oder abgeführte Sauerstoffmenge. Der Effekt ist eindeutig nachgewiesen worden [59–62].

Im folgenden sollen zunächst die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt werden.

Die Zersetzung von Stickstoffmonoxid an Platin wird durch chemisorbierten Sauerstoff gehemmt. *Amirnazmi et al.*^[43] geben für die Zersetzungsgeschwindigkeit die Beziehung (10) an:

$$r = \frac{k \cdot [\text{NO}]}{1 + K \cdot [\text{O}_2]} \quad (10)$$

Wird der aus NO an der Oberfläche gebildete Sauerstoff elektrochemisch entfernt, so beschleunigt sich die Reaktion^[8].

Unerwartet war zunächst, daß extrem hohe Werte der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden, wenn ein kritischer Wert des anliegenden Potentials überschritten wird^[22]. Dieser Effekt könnte darauf beruhen, daß im Bereich der Kathode Zirkoniumdioxid reduziert wird und die Zersetzung von NO teilweise an Zirkonium abläuft. Der beobachtete Grenzwert des Potentials von 2.2 V stimmt sehr gut mit der für die Reaktionstemperatur von 900 °C aus thermodynamischen Daten berechneten Zersetzungsspannung von 2.28 V überein. Dieser Wert ist auch in der Literatur für den hier benutzten Elektrolyten (10 % Y_2O_3 in ZrO_2) angegeben^[44].

Der Einfluß der Erniedrigung der Sauerstoffaktivität durch Transport von der Kathode ist ebenfalls verfolgt worden, und zwar bei einer Untersuchung der Umwandlung von CO in Methan an Pt, Fe, Ni und Co. Die Geschwindigkeit der Methanbildung kann elektrochemisch bis auf den fünffachen Wert erhöht werden. Zwar beschleunigt ein kathodischer Strom auch die Dissoziation von CO, aber der beobachtete Effekt dürfte wieder auf die partielle Reduktion des Elektrolyten zurückzuführen sein^[17].

Bei der katalytischen Oxidation von Metallen wird die Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich durch Sauerstofftransport zur Anode erhöht. Man hat untersucht, ob auf diese Weise bei partiellen Oxidationen die Selektivität der Reaktion verbessert werden kann. Dies wurde erstmals am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an Platin geprüft^[45]. Die Ergebnisse zeigen, daß die Geschwindigkeit der Totaloxidation linear mit der Stromdichte, die der partiellen Oxidation in geringerem Maße ansteigt. Die Selektivität der partiellen Oxidation wird nicht positiv beeinflusst.

Hayakawa et al.^[14] haben die Oxidation von Propen an Gold deshalb untersucht, weil Gold kein Oxidationskatalysator ist. Erst mit elektrochemisch herangeführtem Sauerstoff bilden sich Acrolein und andere Oxidationsprodukte. Die Geschwindigkeit der Acroleinbildung wächst proportional zur elektrochemisch transportierten Sauerstoffmenge.

Zur Frage, ob sich die oxidative Kupplung von Methan zu C_2 -Kohlenwasserstoffen durch elektrochemischen Sauerstofftransport beeinflussen läßt, sind bislang nur Vorversuche bekannt geworden^[24, 26, 46]. Dagegen wurde die Epoxidierung von Ethen und Propen an Silber detailliert untersucht^[47, 48]. Im Fall der Ethenoxidbildung werden die Selektivität und die Ausbeute durch elektrochemischen Sauerstofftransport an die katalytisch aktive Elektrode stark erhöht. Dabei wird beobachtet, daß die Oxidationsgeschwindigkeit bis zu zwei Größenordnungen höher sein kann als die in der Zeiteinheit zusätzlich transportierte Sauerstoffmenge. Dies zeigt an, daß sich die Katalysatoreigenschaften erheb-

lich geändert haben. Diese Änderung ist reversibel; die Relaxationszeiten bei Abschalten des Potentials liegen bei einigen Minuten. Der ausgeprägte Effekt ist zunächst mit der Hypothese gedeutet worden, daß die Oberflächenkonzentration an aktivem Silberoxid stark erhöht wird, d. h. bei unveränderter Zusammensetzung der Gasphase wird durch den elektrochemischen Sauerstofftransport eine Phasenumwandlung am Katalysator induziert.

Die Ergebnisse der Epoxidierung zeigten erstmals die Möglichkeit der nicht-Faradayschen elektrochemischen Modifizierung der katalytischen Aktivität. Vor kurzem wurde berichtet, daß dieser Effekt nicht auf die Epoxidierung beschränkt ist^[59–62]. Tabelle 1 enthält die Reaktionen, bei

Tabelle 1. Zusammenstellung von Reaktionen, bei denen nicht-Faradaysches Verhalten beobachtet wurde (aus [59]).

Reaktanten	Produkte	Katalysator	$\theta/^\circ\text{C}$	<i>A</i>	Lit.
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2, \text{O}_2$	Ethenoxid, CO_2	Ag	320–420	300	[47]
Propen, O_2	Propenoxid, CO_2	Ag	320–420	300	[48]
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2, \text{O}_2$	CO_2	Pt	260–420	15 000	[59]
CO, O_2	CO_2	Pt	300–550	500	[59]
$\text{CH}_3\text{OH}, \text{O}_2$	$\text{H}_2\text{CO}, \text{CO}, \text{H}_2$	Ag	550–700	– 10	[59]
$\text{CH}_3\text{OH}, \text{O}_2$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}$	Pt	400–500	12 000	[59]

denen nicht-Faradaysches Verhalten eindeutig nachgewiesen worden ist. Bei den meisten bislang untersuchten Reaktionen^[59–62] besteht in weiten Bereichen von Temperatur, Zusammensetzung und Stromstärken ein exponentieller Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatorpotential [Gl. (11)]:

$$\ln \frac{k(i)}{k(i=0)} = \frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_R - E_R^*) \quad (11)$$

Hierin bedeutet E_R das Potential bezüglich der Referenzelektrode; α und E_R^* sind katalysator- bzw. reaktionsspezifische Konstanten^[60–62].

Eine elektrochemisch erzwungene Bildung bestimmter Phasen könnte als Methode zur Steuerung des katalytischen Verhaltens von Festkörpern interessieren. Dies soll am Beispiel der Oxidation von CO an Platin gezeigt werden. Wir haben schon in Abschnitt 3.1 darauf hingewiesen, daß die dabei beobachteten Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Annahme gedeutet werden können, daß die Katalysatoroberfläche abwechselnd oxidiert und reduziert wird. Man kann nun in das Geschehen eingreifen und durch elektrochemischen Transport erreichen, daß die zur Auslösung der Oszillationen nötigen Grenzwerte der Sauerstoffaktivität an der Oberfläche eingestellt werden.

Abbildung 8 zeigt Ergebnisse, die auf diese Weise erhalten worden sind. Im oberen Teil (Abb. 8a) ist der Molenbruch des Reaktionsproduktes CO_2 aufgetragen, im unteren Teil (Abb. 8b) das Potential als Maß für die Sauerstoffaktivität. Zu Beginn der Messung, ohne elektrochemischen Sauerstofftransport, stellt sich ein Wert der Aktivität und des zugeordneten virtuellen Sauerstoffpartialdrucks $p_{\text{O}_2}^v$ an der Katalysatoroberfläche von 1.7×10^{-14} bar ein. Dieser Wert liegt erheblich unterhalb des bei dieser Temperatur herrschenden Zersetzungsdrucks von PtO_2 (4.8×10^{-8} bar)^[30]. Deshalb kann auch durch zusätzlichen Sauerstoffverbrauch durch ei-

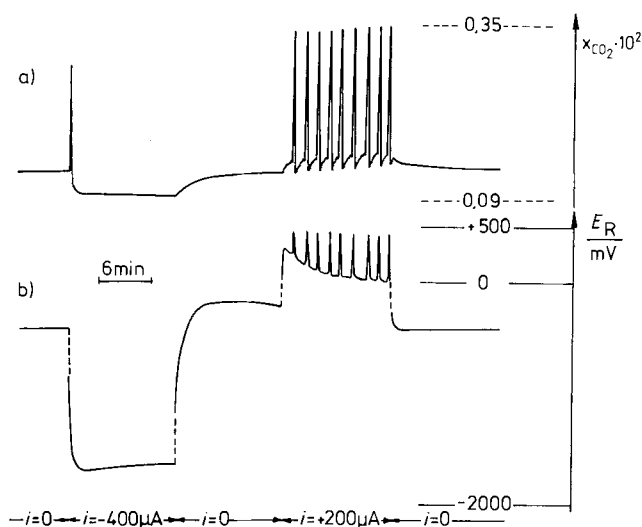


Abb. 8. Oxidation von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff an Platin. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch elektrochemischen Sauerstofftransport. $T = 570$ K. a), b) siehe Text. Zusammensetzung des Eingangsgemisches: $X_{O_2} = 0.16$; $X_{CO} = 4.7 \times 10^{-3}$; Rest: N_2 .

nen von der Kathode weggerichteten Strom ($i = -400 \mu A$) die Reaktionsgeschwindigkeit nur monoton abnehmen. Wird allerdings Sauerstoff in dem Maße zugeführt, daß der zur Oxidbildung nötige Wert der Aktivität überschritten wird ($i = +200 \mu A$), werden Oszillationen des Potentials und der Reaktionsgeschwindigkeit ausgelöst. Die abschließende potentiometrische Messung zeigt, daß das System sich reversibel verhält. Die zuvor gemessenen Werte von Reaktionsgeschwindigkeit und Potential werden wieder erreicht. Diese Wechselwirkungen zwischen Oszillation und elektrochemischem Sauerstofftransport werden von Vayenas et al. im Detail diskutiert^[49].

3.3. Gewinnung elektrischer Energie bei katalytischen Prozessen

Die Anwendung von Sauerstoffionenleitern in Brennstoffzellen ist eingehend untersucht worden. Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse bei Verwendung von H_2 und CO als Brennstoff ist 1980 erschienen^[50].

Zusätzlich hat man in den letzten Jahren vorgeschlagen, die Konzepte einer Brennstoffzelle und eines chemischen Reaktors zu kombinieren. Es ist das Ziel dieser Vorgehensweise, gleichzeitig chemische Produkte und elektrische Energie zu erzeugen. Das Konzept wurde erstmals 1980 realisiert, als an der Platinelektrode einer galvanischen Feststoffzelle Ammoniak unter Gewinnung elektrischer Energie zu NO oxidiert wurde^[9, 51]. Anschließend Untersuchungen haben ergeben, daß mehrere exotherme Reaktionen von technischer Bedeutung mit Hilfe einer geeigneten katalytisch aktiven Anode zur Stromerzeugung herangezogen werden könnten. Untersucht wurden die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd^[52], die HCN-Synthese nach dem Andruschow-Verfahren^[53], die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol^[45, 54] und von 1-Buten zu Butadien^[55] sowie die Oxidation von H_2S zu SO_2 ^[56]. Die Ergebnisse und Möglichkeiten wurden kürzlich eingehend diskutiert^[57].

Wir wollen uns an dieser Stelle beschränken und nur ein Beispiel betrachten: die partielle Oxidation von Methanol zu

Formaldehyd an Silber^[57]. Dabei wird die Zelle zwischen 800 und 900 K betrieben; der zur Oxidation nötige Sauerstoff wird durch den Elektrolyten von der mit Luft umspülten Kathode zur Anode übertragen. Die Meßwerte in Abbildung 9 zeigen, daß bei niedrigen Temperaturen bis zu 95 % des Methanols zum Formaldehyd oxidiert werden. Dies bedeutet, daß die Reaktion auch unter Bedingungen selektiv verläuft, unter denen die Stromerzeugung möglich ist. Die ohne Sauerstoffzufuhr ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit $r(i=0)$ beruht auf der katalytischen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd und CO und auf anderen Nebenreaktionen^[57].

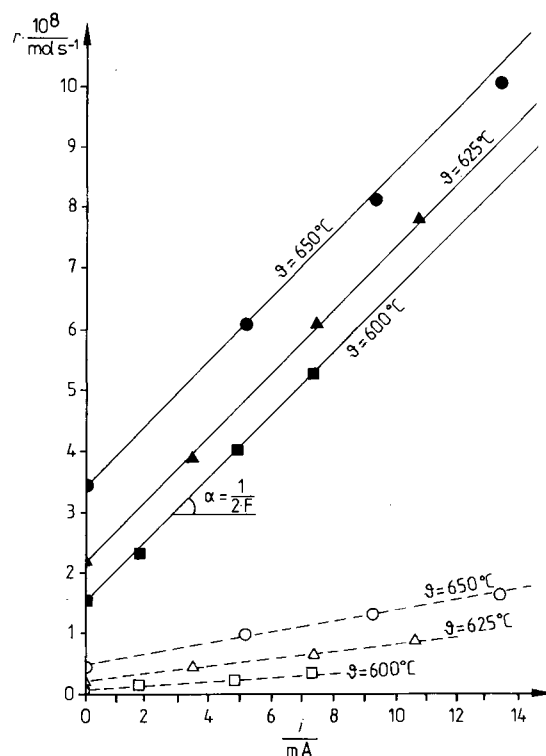


Abb. 9. Partielle Oxidation von Methanol mit Sauerstoff an Silber bei gleichzeitiger Erzeugung von elektrischem Strom. Zusammensetzung des Eingangsgemisches: $X_{CH_3OH} = 5.1 \times 10^{-2}$; Rest: N_2 . ●, ■, ▲ = H_2CO ; ○, □, △ = CO, CO_2 . (Kontrollvariable ist der Widerstand des äußeren Stromkreises.)

Bei den klassischen Festkörperbrennstoffzellen werden Energiedichten von 400 mW cm^{-2} über Tausende von Stunden gehalten^[58]. Die in den eben besprochenen Untersuchungen erreichten Werte liegen dagegen bei einigen mW cm^{-2} . Angaben über die Standzeiten fehlen. Das zeigt, daß diese Entwicklung noch ganz am Anfang steht.

4. Ausblick

Es gibt vielseitige Anwendungsmöglichkeiten für feste Ionenleiter auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse. Die Ziele der hier zusammengefaßten Arbeiten reichen von der Suche nach grundlegenden Informationen bis zur im Moment noch fernen Anwendung im technischen Maßstab.

Zur Zeit haben die hier beschriebenen Methoden Erfolge bei der Untersuchung und Deutung der Reaktionskinetik und der Erklärung der Wirksamkeit der katalytisch aktiven

Komponenten. Hierbei ist besonders die potentiometrische Methode hervorzuheben. In der Zukunft wird man versuchen, den Arbeitsbereich zu tieferen Temperaturen hin zu erweitern und oxidische Katalysatoren zu untersuchen. Gerade für den letztgenannten Fall kann von der potentiometrischen Methode Aufschluß erwartet werden, warum und in welcher Weise die Selektivität einer Reaktion durch das Auftreten bestimmter Phasen gelenkt und durch besondere Katalysatorzusammensetzung erhalten werden kann.

Das interessanteste Ergebnis der galvanostatischen Messungen ist die elektrochemische Modifizierung der katalytischen Wirksamkeit^[59–62], da sowohl die Aktivität des Katalysators als auch die Selektivität der Reaktion verändert werden können. Allerdings kann noch nicht beurteilt werden, ob eine technische Anwendung möglich ist.

Die Versuche zur gleichzeitigen Erzeugung von chemischen Produkten und elektrischer Energie stehen noch ganz am Anfang. Eine zukünftige Anwendung wird stark davon abhängen, ob mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen realisiert werden, die unter Anwendung fester Ionenleiter arbeiten. Wenn derartige Zellen kommerziell verfügbar werden sollten, dann ließen sie sich nach kleinen Änderungen zur gleichzeitigen Erzeugung von chemischen Produkten und elektrischer Energie benutzen.

Der vorliegende Aufsatz entstand aus der Zusammenarbeit der beiden Institute in Karlsruhe und Patras, die von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert wird. Hierfür sei herzlich gedankt. Herrn Professor Dr. L. Riekert danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Eingegangen am 21. Juli, ergänzt am 20. Oktober 1988 [A718]

- [1] H. Riekert: *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, Springer, Berlin 1973.
- [2] H. Riekert: *Electrochemistry of Solids. An Introduction*, Springer, Berlin 1982.
- [3] H. Riekert, *Angew. Chem.* 90 (1978) 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 37.
- [4] M. Betsch, H. Riekert, R. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 89 (1985) 113.
- [5] L. W. Niedrach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 161.
- [6] C. Wagner, *Adv. Catal.* 21 (1970) 323.
- [7] C. G. Vayenas, H. Saltsburg, *J. Catal.* 57 (1979) 296.
- [8] S. Pancharatnam, R. A. Huggins, D. M. Mason, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 869.
- [9] C. G. Vayenas, R. D. Farr, *Science (Washington D.C.)* 208 (1980) 593.

- [10] H. Schmalzried, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 66 (1962) 572.
- [11] D. T. Bray, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 447.
- [12] L. Burke, H. Riekert, R. Steiner, *Z. Phys. Chem. NF* 74 (1971) 146.
- [13] E. Häfele, H.-G. Lintz, *Solid State Ionics* 23 (1987) 235.
- [14] T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Takehira, K. Fukuda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 961.
- [15] H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid State Ionics* 1 (1980) 319.
- [16] D. Y. Wang, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 55.
- [17] T. M. Gür, R. A. Huggins, *J. Catal.* 102 (1986) 443.
- [18] H. S. Isaacs, L. J. Olmer, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 366.
- [19] R. E. Hetrick, E. M. Logothetis, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 117.
- [20] J. J. Ehrhardt, E. Häfele, H.-G. Lintz, A. F. Martins, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 89 (1985) 894.
- [21] M. Stoukides, C. G. Vayenas, *J. Catal.* 64 (1980) 18.
- [22] T. M. Gür, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1067.
- [23] C. Sarranteas, M. Stoukides, *J. Catal.* 93 (1985) 417.
- [24] K. Otsuka, S. Yokohama, A. Morikawa, *Chem. Lett.* 1985, 319.
- [25] E. M. Breckner, S. Sundaresan, J. B. Benziger, *Appl. Catal.* 30 (1987) 277.
- [26] S. Seimamides, M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1535.
- [27] C. G. Vayenas, B. Lee, J. N. Michaels, *J. Catal.* 66 (1980) 36; C. G. Vayenas, C. Georgakis, J. N. Michaels, J. Tormo, *ibid.* 67 (1981) 348.
- [28] C. G. Vayenas, M. Stoukides, *J. Catal.* 74 (1982) 266.
- [29] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 379.
- [30] C. G. Vayenas, J. N. Michaels, *Surf. Sci.* 120 (1982) L405.
- [31] H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid State Ionics* 3 (1981) 453.
- [32] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo, *J. Catal.* 82 (1983) 332.
- [33] C. G. Vayenas, *J. Catal.* 90 (1984) 371.
- [34] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo, *J. Catal.* 90 (1984) 374.
- [35] E. Häfele, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1987.
- [36] E. Häfele, H.-G. Lintz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 90 (1986) 298.
- [37] L. Riekert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 85 (1981) 29.
- [38] I. V. Yentekakis, S. Neophytides, C. G. Vayenas, *J. Catal.* 111 (1988) 152.
- [39] D. Eng, M. Stoukides, T. McNally, *J. Catal.* 106 (1987) 342.
- [40] M. Greger, B. Ihme, M. Kötter, L. Riekert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 88 (1984) 427; M. Greger, L. Riekert, *ibid.* 91 (1987) 1007.
- [41] P. P. Zhuk, A. A. Vechev, R. Hartung, V. V. Samokhval, H. H. Moebius, *Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk* 1986, (6), 44.
- [42] B. Harrison, Johnson Matthey Ltd., persönliche Mitteilung.
- [43] A. Amirnazmi, J. E. Benson, M. Boudart, *J. Catal.* 30 (1973) 55.
- [44] S. Weppner, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 721.
- [45] J. N. Michaels, C. G. Vayenas, *J. Catal.* 85 (1984) 477.
- [46] B. C. H. Steele, I. Kelly, H. Middleton, R. Rudkin, *6th Int. Meet. Solid State Ionics*, Garmisch-Partenkirchen 1987.
- [47] M. Stoukides, C. G. Vayenas, *J. Catal.* 70 (1981) 137.
- [48] M. Stoukides, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 839.
- [49] I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* 111 (1988) 170.
- [50] E. C. Subbarao: *Solid Electrolytes and their Applications*, Plenum Press, New York 1980.
- [51] R. D. Farr, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1478; C. Sigal, C. G. Vayenas, *Solid State Ionics* 5 (1981) 567.
- [52] S. Neophytides, C. G. Vayenas, unveröffentlicht.
- [53] N. Kiratzis, M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1925.
- [54] J. N. Michaels, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2544.
- [55] M. Manton, *Sc. D. Thesis*, M.I.T. 1986.
- [56] I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, im Druck.
- [57] C. G. Vayenas, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 1521.
- [58] A. O. Isenberg, *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 431.
- [59] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5083.
- [60] S. Bebelis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* (1989), im Druck.
- [61] S. Neophytides, C. G. Vayenas, *J. Catal.* (1989), im Druck.
- [62] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides, I. V. Yentekakis, *Appl. Phys. A* (1989), im Druck.
- [63] E. Häfele, H.-G. Lintz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 92 (1988) 188.