

Wendepunkte der Katalyse **

John Meurig Thomas *

Diese persönliche Reise durch die immer weiter erschlossene Landschaft der reinen und angewandten Katalyse beginnt mit einer Entdeckung aus dem Jahre 1823; damals wurde eine schon dramatisch zu nennende Form der Wassersynthese gefunden, die die Grundlage für die erste kommerzielle Anwendung der Katalyse bildete, das Döbereiner-Feuerzeug. Die in zunehmendem Tempo gemachten industriellen Innovationen und akademischen Fortschritte in den 170 seither vergangenen Jahren werden

beschrieben und viele große und kleine Wendepunkte in dieser Entwicklung aufgezeigt. Neue Ideen und Konzepte entstanden in Hülle und Fülle, doch bewiesen nur wenige die Langlebigkeit, die von ihren Verfechtern vorhergesagt wurde. Einige Konzepte haben heute, wie zerbrochene Meilensteine an einer verlassenen Straße, keine Bedeutung mehr, einige haben überlebt und sind erfolgreich. Aber ebenso wie andere Bereiche der Naturwissenschaften wird auch die Katalyse nicht von neuen Kon-

zepten, sondern von neuen Techniken und Methoden beherrscht. Und ebenso wie experimentelle Fortschritte in der Enzymologie und der Immunologie zur Entwicklung neuer Biokatalysatoren geführt haben, haben die Methoden und Techniken der Festkörperchemie – darunter auch neue präparative Methoden und Rechenverfahren – viele wirkungsvolle, gezielt konzipierte, anorganische Katalysatoren hervorgebracht, wenn auch noch nicht mit demselben Maß an Feinkontrolle.

1. Einleitung

Nicht aus einem Übermaß an multinationalem europäischen Eifer, sondern aus einer Art unschuldigem Stolz vermischt mit der Achtung vor geschichtlicher Korrektheit möchte ich zu Beginn in Erinnerung rufen, daß Europa mehr als zwei Jahrhunderte der Dreh- und Angelpunkt der Veränderungen in der Wissenschaft und Technik der Katalyse war. Heute greift die Katalyse jedoch in allen industrialisierten Nationen so tief in unser Leben ein, daß die Anwendungen und die Beschäftigung mit diesem Gebiet sowohl nationale als auch kontinentale Grenzen überschreiten.

Obwohl Konzepte und Ideen einen zentralen Platz im Horizont unseres Verstehens einnehmen, ist es ein Fehler, zu glauben, daß sie für den wissenschaftlichen Fortschritt eine bedeutendere Rolle spielen als Methoden und Techniken. Nur wenige wissenschaftliche Revolutionen wurden durch neue Konzepte hervorgebracht. Es war und ist unverändert die Kraft des Expe-

riments, durch die sie eingeleitet und schließlich vollendet werden. Die verschlungenen Wege von der Entstehung bis zur Etablierung wichtiger neuer Erkenntnisse werden in den meisten Disziplinen und Gebieten mehr durch die Entwicklung neuer Instrumente und Techniken und durch die mit ihnen gemachten Entdeckungen beeinflußt als durch die Formulierung neuer Ideen.

Galileos Teleskop spielte bei der Festigung des heliozentrischen Weltbildes eine genauso entscheidende Rolle wie Kopernikus' Theorie, die außerdem ebenfalls auf vorausgegangenen Beobachtungen beruhte. Ebenso haben Leeuwenhoeks optisches Mikroskop sowie Ruskas Elektronenmikroskop und die ganze verwirrende Reihe von Mikroskopen, die wir heute zu unserer Verfügung haben, unser Verständnis vom Aufbau und der Struktur des Unsichtbaren revolutioniert. Als Röntgen die nach ihm benannte Strahlung entdeckte und W. H. Bragg ein mathematisches Verfahren – erfunden von einem berühmten Franzosen – einsetzte, um die Intensität von Beugungsflecken durch eine Fourier-Reihe auszudrücken, setzten sie eine Maschinerie in Gang, die es uns heute ermöglicht, die Elektronenverteilungen in Festkörpern und Molekülen, ja sogar in einzelnen chemischen Bindungen, zu bestimmen. Die so gewonnenen Erkenntnisse bilden den Kern unserer heutigen Interpretationen der Katalyse.

Mathematische Methoden wie die Transformation und die Reihe, die wir mit Fouriers Namen verbinden, aber auch die greifbaren Methoden des Chemikers wie Chromatographie und Spektroskopie, können uns in neue Richtungen vorantreiben. Unter bestimmten Umständen kann sogar die Identifizierung

[*] Prof. Sir J. M. Thomas
Davy Faraday Research Laboratory
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, GB-London W1X 4BS (Großbritannien)
Telefax: Int. + 71/629-3569

und

The Master's Lodge
Peterhouse
GB-Cambridge CB2 1QY (Großbritannien)

[**] Dieser Aufsatz basiert auf dem Eröffnungsvortrag auf der ersten Europäischen Konferenz über Katalyse (EUROPACAT-1), die in Montpellier vom 12.-17. September 1993 stattfand.

eines einfachen physikalischen Phänomens einen wichtigen Wendepunkt darstellen^[1].

So viel an allgemeinen Bemerkungen. Wenn wir unser Augenmerk nun auf die Katalyse richten, stehen wir einer Unmenge an Information gegenüber. Zusätzlich zu den mehr oder weniger einfachen Tatsachen, die mit dem Auftreten und der Anwendung der Katalyse im Zusammenhang stehen – und zusätzlich zu der beeindruckenden Armada von Methoden und Techniken, mit denen wir die Offenbarungen dieses Phänomens verfolgen –, haben wir einen weiteren Faktor zu beachten, der so allgegenwärtig ist und als so selbstverständlich betrachtet wird, daß wir ihn häufig als bestimmende Größe für das Wachstum dieses Gebiets außer Acht lassen. Es ist der Wunsch, die Katalyse für praktische Zwecke zu nutzen. Der Drang, die Kräfte der Natur zu beherrschen oder sie nutzbar zu machen und Entdeckungen für praktische oder kommerzielle Zwecke einzusetzen, ist unberehrbar^[2]. Dieser Drang ist der Motor der Veränderung, die neue Wendepunkte hervorbringt.

1.1. Die Frühzeit der heterogenen Katalyse und die erste kommerzielle Anwendung: das Döbereiner-Feuerzeug

Noch bevor Berzelius 1835 den Begriff Katalyse im heutigen Sinn prägte, wurde die Katalyse bereits praktisch angewendet (Tabelle 1). Die Schriften des arabischen Alchimisten Jabir ibn Haiyan (Geber) aus dem achten Jahrhundert belegen, daß zu dieser Zeit Mineralsäure als Katalysator verwendet wurde, um Ether durch Dehydratisierung von Alkohol herzustellen. Davys Entdeckung im Jahr 1817 an der Royal Institution bestand im wesentlichen in der Beobachtung, daß ein erhitzter Platinendraht in einer Mischung aus Luft und Kohlengas, Kohlenmonoxid, Alkoholdampf oder ähnlichen Substanzen aufglühte, und daß dieses Glühen anhielt, bis die gesamte Menge an brennbarem Material aufgebraucht war^[3].

Döbereiner gelang im Jahre 1823 innerhalb von nur sieben Tagen Ende Juli, Anfang August ein aufregendes Beispiel für die

katalysierte Synthese von Wasser. Er richtete einen feinen Strahl Wasserstoff aus einer Entfernung von ungefähr vier Zentimetern auf Platinpulver. Der feinverteilte Katalysator wurde sofort

Tabelle 1. Historischer Überblick über die angewandte Katalyse bis ca. 1900.

Jabir Ibn Haiyan (Geber)	8. Jhd.	Ether aus Alkohol (Schwefelsäure-katalysiert)
Kirchhoff	1814	säurekatalysierte Hydrolyse von Stärke
Davy	1817–26	heißes Platin, Luft und Kohlengas
Döbereiner	1820...	Feuerzeug
Grove	1840	Elektrokatalyse. Brennstoffzelle
Phillips	1840...	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$; Schwefelsäure-Synthese (Pt auf Montmorillonit als Katalysator)
Mege-Mouries	1869	katalytische Hydrierung von Ölen
Normann	1901	Umwandlung von Ölsäure in Stearinäure

weißglühend und wenn er einen stärkeren Strahl verwendete, fing der Wasserstoff Feuer. Das war das wissenschaftliche Prinzip, das kurz darauf zur Produktion von Döbereiners berühmtem Feuerzeug – dem Vorläufer des Streichholzes – führte^[6, 7]. Die wissenschaftlichen Gesichtspunkte von Döbereiners Entdeckung wurden von Faraday weiterverfolgt^[6]; ein anderer Engländer jedoch, Alexander Garden, „a scientific chemist in Oxford Street, London“^[7], interessierte sich mehr für die praktischen Anwendungen und besonders für „the idea of employing it for the instantaneous production of fire and light“. Bis 1828 wurden Hunderttausende von Döbereiner-Feuerzeugen durch Gottfried Piegl in Schleiz (am Rande des Thüringer Waldes zwischen Hof und Gera) in Massenproduktion hergestellt; allein in England waren in jenem Jahr etwa 20 000 in Betrieb^[7]. Eines von ihnen, das Faraday als Geschenk von Döbereiner erhielt^[8] und das heute eine gehütete Antiquität in den Räumen des Direktors der Royal Institution ist, zeigt Abbildung 1. Das Döbereiner-Feuerzeug erinnert an die Kippsche Apparatur zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff: Der Wasserstoff entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zinkgranulat. Der sich aufbauende Wasserstoffdruck verhindert den weiteren Zu-

John Meurig Thomas wurde 1932 in South Wales geboren und studierte am University College of Swansea. Nachdem er in London promoviert hatte, lehrte er zwanzig Jahre an der University of Wales, zuerst in Bangor, dann als Professor in Aberystwyth, wo seine Arbeiten in der Festkörper- und Oberflächenchemie ihm 1977 die Wahl zum Fellow der Royal Society eintrugen. 1978 wurde er an die University of Cambridge berufen, wo er das Institut für Physikalische Chemie leitete; daneben war er neun Jahre Professorial Fellow am King's College. Danach übernahm er die Leitung der Royal Institution of Great Britain in London, wo er heute als Fullerian Professor forscht. Er erhielt zahlreiche nationale und internationale Auszeichnungen, darunter die nur alle drei Jahre von der Royal Society of Chemistry vergebene Faraday-Medaille und die Messel-Goldmedaille der Society of Chemical Industry. Er wurde zum auswärtigen Ehrenmitglied sechs nationaler Akademien gewählt und erhielt zahlreiche Ehrendoktorate. Er hielt unter anderem 1983 an der Cornell University die Baker-Vorlesungen über Festkörperchemie. Er ist Autor mehrerer Bücher (darunter „Michael Faraday and the Royal Institution: the Genius of Man and Place“, siehe Angew. Chem. 1994, 106, 375) und von über 700 Artikeln. 1991 wurde er für seine Verdienste um die Chemie und die Popularisierung der Naturwissenschaften geadelt. Die vergangenen drei Jahre war er Deputy Pro-Chancellor an der University of Wales, und 1993 wurde er zum Rektor des ältesten College in Cambridge, Peterhouse, gewählt. Ende 1994 erscheint bei VCH ein von ihm, zusammen mit W. John Thomas, Bath, verfaßtes Buch „Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis“.



fluß von Schwefelsäure, bis ein Absperrhahn geöffnet wird, der den Wasserstoff ausströmen und auf den Platinkatalysator auftreffen läßt.

Sein Feuerzeug brachte Döbereiner großen Ruhm^[7]. Es hätte ihm auch beträchtlichen Reichtum einbringen können, doch bezeichnenderweise lehnte er es ab, ein Patent anzumelden, veröffentlichte all seine Pläne und schlug ein großes Angebot eines Engländer mit dem Namen Robinson für die Exklusivrechte mit den Worten aus „Ich liebe die Wissenschaft mehr als das Geld“^[9]. Kurz zuvor hatte es auch Humphry Davy aus ähnlichen Gründen abgelehnt, seine Erfindung einer Sicherheits-Grubenlampe patentieren zu lassen^[10]. Der Wunsch, Geld zu verdienen, ist nicht der einzige Antrieb für technischen Unternehmungsgeist! Robinson hatte Erfolg mit der Produktion von Döbereiner-Feuerzeugen, ebenso viele andere in Westeuropa. Dies war das erste Beispiel für die kommerzielle Nutzung der heterogenen Katalyse. Trotz der Erfindung des Sicherheitsstreichholzes durch einen seiner früheren Schüler, Böttger, im Jahre 1848, blieb das Döbereiner-Feuerzeug lange populär, und es war noch zu Beginn des Ersten Weltkrieges in Gebrauch^[11].

In den späten dreißiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts legte mein Landsmann Grove die Grundlage für die Verwendung von Platin als Elektrokatalysator. Er zeigte auch, daß Platin die thermische Zersetzung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff ebenso gut katalysiert wie die Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser. Grove beschrieb die berühmte „Gasbatterie“ oder Brennstoffzelle, die er erfunden hatte, in einem bezaubernden Brief vom Oktober 1842 an Michael Faraday:

W. R. Grove to M. Faraday
London Institution
Saturday Oct. 22, 1842

My dear Sir,

*I have just completed a curious voltaic pile which I think you would like to see, it is composed of alternate tubes of oxygen and hydrogen through each of which passes platina foil so as to drop into separate vessels of water acidulated with sulphuric acid the liquid just touching the extremities of the foil as in the rough figure below. [**]*

The platina is platinized so as to expose by capillary attraction a greater surface of liquid to the gas. With 60 of these alternations I get an unpleasant shock and decompose not only iodide of potassium but water so plainly that a continuous stream of thin bubbles ascends from each electrode. Thus water is decomposed by its composition – no oxidable metal is employed. I have reversed the tubes and tried all the counter expts but the phenomena are too marked I think to render any mistakes possible. Mr Gassiot was with me today and saw the Expts. Can you spare me an hour next week on Tuesday if it suits you or any day except Wednesday at any hour from 11 to 3 – at the Laboratory of the London Institution. I cannot but regard the experiment as an important one both as to the chemical and other theories of the pile and as to the catalytic effects of the combination of the gases by platina.

I remain my dear Sir
yours very sincerely
W. R. Grove



Abb. 1. Dieses Feuerzeug erhielt Michael Faraday in den späten zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts von Döbereiner, dem Erfinder. Im Döbereiner-Feuerzeug, der ersten kommerziellen Nutzung der heterogenen Katalyse, wird durch Einwirkung von Säure auf Zink ein Wasserstoffstrom erzeugt, der auf feinverteiltes Platin gerichtet wird. Der Katalysator wird weißglühend und entzündet so den Wasserstoff, der mit dem Luftsauerstoff zu Wasser verbrennt.

Anfang der dreißiger Jahre des letzten Jahrhunderts erhielt Peregrine Phillips, ein unternehmerischer Engländer, ein Patent auf einen Katalysator aus feinverteiltem Platin auf Montmorillonit, der die Konversion von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid katalysierte und so den Weg für die Produktion von Schwefelsäure ebnete.

In diesem Zusammenhang dürfen wir nicht vergessen, besonders nicht in Frankreich, daß es ein Franzose mit dem schönen Namen Hippolyte Mége-Mouries war, der 1869 den Preis Napoleons III für den besten Butterersatz erhielt: ihm gelang es, natürliche Öle katalytisch zu hydrieren und so die Margarine zu erfinden. Prozesse dieser Art profitierten in großem Maße von den katalytischen Untersuchungen des Deutschen Normann etwa dreißig Jahre später. Unter anderem gelang es Normann, Ölsäure zu Stearinsäure zu konvertieren. Solche Verfahren wurden durch die Entwicklung der katalytischen Hydrierung mit Hilfe von metallischem Nickel sehr erleichtert; sie wurde von Sabatier in Frankreich Anfang dieses Jahrhunderts eingeführt.

1.2. Die heterogene Katalyse von der Jahrhundertwende bis zum Ende des Weltkriegs

Von den in Tabelle 2 zusammengestellten Meilensteinen der Entwicklung in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts haben viele Prozesse auch heute noch lebenswichtige Bedeutung. Wir wollen von unten nach oben vorgehen. Die Bedeutung der Entwicklungen von Lewis und Gilleland in den USA lag darin, daß sie mit dem *katalytischen Cracken im Fließbett* eine grundsätzlich neue Art von Prozeß in die Verfahrenstechnik einführten. Dies war ganz sicher ein Wendepunkt, nicht nur wegen seiner Wirtschaftlichkeit und seiner Auswirkungen, sondern auch weil es die Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenkte, daß die bei solchen Prozessen im Fließbett verwendeten Katalysatorteilchen ein

[*] Anmerkung der Redaktion: siehe Lit. [8].

Mindestmaß an Abriebfestigkeit aufweisen müssen. Das *katalytische Cracken* selbst war – unter Verwendung eines Festbettreaktors – bereits 1936 von Houdry eingeführt worden, einem Motorsportenthusiasten, der geradezu zwanghaft von dem Wunsch angetrieben wurde, besseren Treibstoff zu erzeugen, d. h. solchen mit höherer Oktanzahl.

Tabelle 2. Historischer Überblick über die angewandte Katalyse 1900–1945.

Haber	1909	Ammoniaksynthese
Ostwald	1910...	Salpetersäure aus Ammoniak
BASF	1920...	Methanol-Synthese
Fischer und Tropsch	1922	Synthesegas-Chemie
Union Carbide	1937	Ethylenoxid (Ag)
Houdry	1930–40	katalytisches Cracken von Ölen im Festbett → Treibstoffe
Ipatieff und Pines	1940	saure Feststoffkatalysatoren
Lewis und Gilleland	1941	katalytisches Cracken im Fließbett

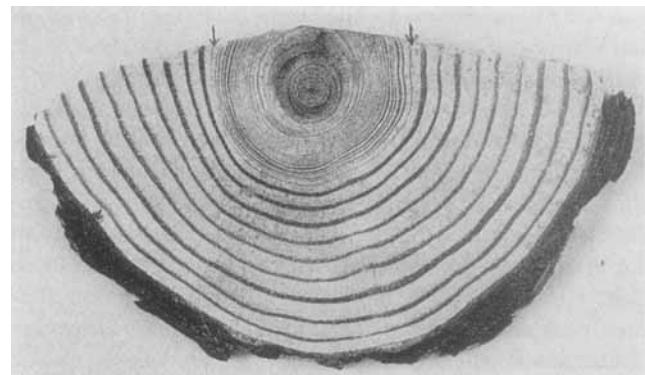


Abb. 2. Eine vielsagende Illustration des Einflusses von Ammoniak auf die biologische Geschichtsschreibung. Dieser Ausschnitt stammt aus einem etwa 35 Jahre alten Baum aus einem norwegischen Wald. Nach etwa 25 Jahren Wachstum wurde damit begonnen, jedes Jahr Stickstoffdünger aus der Luft zu verteilen. Die durch die Düngung drastisch angestiegene Wachstumsgeschwindigkeit ist durch die größeren Jahresringe ab dem Beginn der Düngung zu erkennen (durch Pfeile markiert).

Die *sauren Feststoffkatalysatoren*, die in den frühen vierziger Jahren von dem russischen Emigranten Ipatieff und seinem Mitarbeiter Pines in den USA hergestellt wurden, bestanden aus Diatomeenerde (Kieselgur) mit einer Spur konzentrierter Phosphorsäure. Dieser Katalysator erwies sich als bemerkenswert effizient für eine Vielzahl von Isomerisierungen, Oligomerisierungen und Alkylierungen, die wiederum die Qualität des Flugbenzins enorm verbesserten.

Die *Fischer-Tropsch-Chemie* nimmt in der chemischen und petrochemischen Industrie heute noch eine herausragende Stellung ein. Sie stellt insofern einen Meilenstein der angewandten Katalyse dar, als sie den Weg für die Konversion praktisch aller Kohlenstoffquellen – Kohle, Öl, Biomasse und Erdgas – über Synthesegas (Mischungen aus CO und H₂) in Alkane, Alkene und Alkanole erlaubt, je nach Wahl des Katalysators. Durch die Notwendigkeit, den Schwefel- und Stickstoffgehalt in Treibstoffen so weit wie möglich zu verringern, bietet die Fischer-Tropsch-Katalyse heutzutage eine attraktive Möglichkeit, umweltfreundlichere Treibstoffe zu erzeugen, ganz abgesehen von ihrer zentralen Rolle für die Herstellung von chemischen Grundstoffen.

Der *Haber-Prozeß* für die *Ammoniaksynthese*, dessen Anfänge auf das Jahr 1909 zurückgehen^[12], sowie seine nachfolgenden Verbesserungen sind in hohem Maße für die Ernährung der Menschheit verantwortlich. Im Jahre 1990 wurden weltweit über 100 Millionen Tonnen Ammoniak produziert. Die Menge wächst jährlich um etwa zwei Prozent. Der bei weitem größte Teil des Ammoniaks wird zu Düngemitteln verarbeitet; der Beginn der Verwendung dieser Dünger ist heute und für alle Zeiten biologisch dokumentiert – zum Beispiel in dem auffallenden dendrochronologischen Bild der Jahresringe im Stamm eines Baumes aus einem norwegischen Wald (Abb. 2).

Es wurde oft gesagt, daß der Erfolg der angewandten Katalyse nur zu einem sehr kleinen Teil der reinen Forschung im Labor zu verdanken sei; er sei vor allem eine Folge der industriellen Innovation. Einen unter Ingenieuren bekannten Aphorismus – „die Wissenschaft verdankt der Dampfmaschine mehr als die Dampfmaschine der Wissenschaft“ – paraphrasierend meinen Verfechter dieser Ansicht, daß die Wissenschaft industriellen Katalysatoren mehr verdankt als industrielle Katalysatoren der

Wissenschaft. Im Zusammenhang mit der Ammoniaksynthese wurde tatsächlich vor kurzem der Standpunkt vertreten^[13], daß die besten Katalysatoren „immer noch auf rein empirischem Austesten und erheblichen Fleißarbeiten beruhen“. Obwohl diese Aussage für die Entwicklung der industriellen Katalysatoren für die Ammoniaksynthese (sowie weiterer Prozesse) teilweise richtig ist, darf daraus nicht gefolgt werden, daß sich das Design und die Anwendung industriell angewandter moderner Katalysatoren abseits wissenschaftlicher Prinzipien abspielen. Natürlich ist nicht zu leugnen, daß die Mehrzahl der in den Tabellen 1 und 2 genannten Katalysatoren das Ergebnis weitgehend empirischer Untersuchungen war. Ebenso ist jedoch unbestreitbar^[14], daß ein großer Teil der industriellen Katalysatoren der letzten fünfzig Jahre (siehe Tabellen 3 und 4) und insbesondere der seit 1980 eingeführten Katalysatoren (Tabelle 9) aus einer zuvor durchgeführten wissenschaftlichen Analyse und Anwendungsprüfung hervorging^[14–18]. In diesem Beitrag werden (in Abschnitt 5) mehrere Beispiele für gezielt hergestellte heterogene Katalysatoren beschrieben.

Zurück zu Tabelle 2. Der Mechanismus der Methanol-Synthese mit Hilfe von Kupfer (ICI-Prozeß) ist mittlerweile angemessen verstanden, ebenso das weite Feld des katalytischen Crackens von Kohlenwasserstoffen und ihrer Synthese durch die Fischer-Tropsch-Reaktion – sogar so gut, daß die Firma Shell vor kurzem (sehr schnell) eine Produktionsanlage für schwefelfreie Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe aus Synthesegas errichten konnte, die einen „geplanten“ Fischer-Tropsch-Katalysator auf der Basis von Cobalt verwendete. Auch bei der Entwicklung neuer saurer Feststoffkatalysatoren wurden große Fortschritte erreicht, die zum großen Teil auf Planung in Kenntnis wissenschaftlicher Zusammenhänge und geschickter chemischer Synthese beruhen^[16].

2. Die Höhepunkte der industriellen Katalyse von 1945 bis 1985

Viele der wichtigen industriellen katalytischen Prozesse, die in dieser Periode eingeführt wurden, haben sich als Wendepunkte

erwiesen, wenn man nach dem erheblichen geistigen und technologischen Ansporn urteilt, den sie gaben. Wenn wir in der Reihenfolge der Tabellen 3 und 4 vorgehen, stoßen wir zunächst auf den großen Einfluß der unabhängigen Arbeiten von Barrer und seinen Mitarbeitern^[19] in England sowie von Breck^[20], Rabo^[21], Milton und noch anderen in den USA, die hochreine, kristalline Analoga von natürlich vorkommenden *Molekularsieb-Katalysatoren auf Zeolithbasis* herstellten, aber auch völlig neue. Mordenit ist ein typisches Beispiel für die erste Klasse, die Zeolithe X, Y und L für die zweite. Zeolithe erwiesen sich als hervorragende Cracking-, Alkylierungs- und Isomerisierungskatalysatoren, viel aktiver und deutlich spezifischer als die sauren Tonerde-Kieselgalkatalysatoren, die sie verdrängten. Plank und Rosinsky modifizierten die Y-Zeolithe so lange, bis sie sehr wirkungsvolle Katalysatoren für das Cracken im Fließbett erhalten hatten. Eine zweite Generation von Zeolithkatalysatoren, die Pentasile – ein typisches Beispiel ist ZSM-5 – wurde in den frühen siebziger Jahren von Weisz, Kerr, Haag^[22–24] und ihren Mitarbeitern entwickelt. Das besondere Kennzeichen dieser Katalysatoren war Formselektivität, eine Schlüsseleigenschaft, auf die wir in Abschnitt 5 zurückkommen werden.

Tabelle 3. Historischer Überblick über die angewandte Katalyse nach 1945, Teil 1.

Rabo, Barrer, Breck, Milton...	Zeolithe für Isomerisierungen und als Ersatz für Tonerde/Kieselgur bei katalytischem Cracken, Alkylierungen usw.
Plank und Rosinsky	Pt auf sauren Trägern für das katalytische Reforming
Weisz, Haag...	Verbesserungen des Reformings; Hydrodesulfurierung (Hydro-Behandlung)
Haensel	Triolefin-Prozeß (Mo(CO) ₆ und W(CO) ₆ auf Trägermaterialien)
Chevron, Exxon (Sinfelt)	stereoreguläre Polymerisation
Phillips	
Ziegler und Natta, Kaminsky und Sinn	

Haensels Einführung von *Reforming-Katalysatoren*, mit denen unter anderem lineare Alkane zu verzweigten isomerisiert werden (was die Oktanzahl eines Gemisches steigert), rückte den Begriff der *Bifunktionalität* ins Rampenlicht der Katalyse. Einerseits ermöglicht das feinverteilte Platin auf oxidischen Trägern mit hoher Oberfläche, wie Aluminiumoxid, Prozesse wie Hydrierungen und Dehydrierungen, andererseits erleichtern die aciden Zentren, die zweite Funktionalität, die Bildung und die Umlagerungen von kationischen organischen Zwischenstufen an der Oberfläche des Katalysators.

Mit ihrer Entdeckung der *stereoregulären Polymerisation* waren Ziegler (in Mülheim) und Natta (in Mailand) im Jahre 1953 für einen ganz entscheidenden Fortschritt verantwortlich. Die Entdeckung markierte den Beginn der Kontrolle der Taktizität von synthetischen Polymeren. Natta erkannte als erster, daß die genaue Natur des Katalysators die Art des entstehenden Polymers entscheidend beeinflußte. Beispielsweise konnte der „richtige“ Katalysator die Dichte und die Zugfestigkeit des Polymers erhöhen. Die Länge der Polymerkette bestimmt Eigenschaften wie Transparenz, Steifheit, Sprödigkeit und Härte des Materials. Der Katalysator von Ziegler bestand aus $TiCl_4$ und Alkylaluminiumverbindungen. Die moderne Version des Ziegler-Natta-Katalysators verwendet einen $TiCl_3$ -Komplex auf ei-

nem $MgCl_2$ -Träger, und man weiß mittlerweile sehr viel über die einzelnen Schritte in dem Katalyseprozeß.

In den achtziger Jahren entwickelten Kaminsky, Ewen, Brintzinger und Sinn eine beeindruckende neue Gruppe von homogenen metallorganischen *Metallocen-Katalysatoren* für die stereoreguläre Polymerisation von Propen. Kaminsky et al. zeigten, daß Katalysatoren wie $[Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]Zirconiumdichlorid$ in Anwesenheit einer Aluminiumverbindung wie $Methylalumoxan ((CH_3AlO)_n)$ für stereoreguläre Polymerisationen sehr effizient sind^[25, 26]. Diese Entwicklung war ein entscheidender Fortschritt gegenüber den heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren, da homogene Katalysatoren relativ einfach zu untersuchen sind. Der Grund dafür ist, daß jedes der aktiven Zentren die gleiche Molekülstruktur hat und, unter praktischen Gesichtspunkten noch wichtiger, daß in jeder katalytisch aktiven Einheit ein wohldefiniertes chirales Zentrum vorliegt, so daß die Stereoselektivität im Laufe des Kettenwachstums zwangsläufig folgt, wie dies in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. Eine der beiden Bindungsmöglichkeiten des Monomers an den Zirconocenkatalysator ist energetisch bevorzugt.

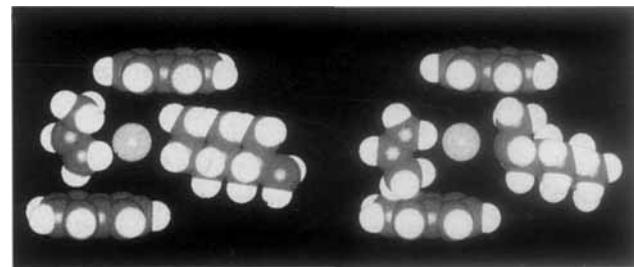


Abb. 3. Links ist die energetisch günstigere, rechts die ungünstigere Art gezeigt, wie ein Propenmolekül an das Zentralatom eines Zirconocenkatalysators gebunden werden kann. Der Energieunterschied ist die grundlegende Ursache für die stereoreguläre Polymerisation von Propen an einem Brintzinger-Kaminsky-Katalysator. Das Bild (von R. S. Bell und J. M. Thomas) basiert auf: F. Küber, *New. Sci.* 1993, 139 (1986), 28.

Die Katalyse durch *immobilisierte Enzyme* ist heute, obwohl schon etwas älteren Datums, von keineswegs geringerer Bedeutung als die stereoreguläre Polymerisation. Eine wegweisende Arbeit der Amerikaner Nelson und Griffin aus dem Jahre 1916 zeigte, daß kein Verlust der enzymatischen Aktivität zu beobachten ist, wenn Invertase auf mikroporöse Aktivkohle mit großer Oberfläche übertragen wird. Mitte der vierziger Jahre wurde auf großflächigen Festkörpern immobilisierte Invertase als industrieller Biokatalysator zur Entfärbung des Goldsirups verwendet (durch Inversion von Saccharose). Katchalski und Mitarbeiter in Israel sowie viele weitere Forscher, darunter auch die Arbeitsgruppen von Lilly und Dunnill in London und einiger Industrieunternehmen in Japan, Europa und Nordamerika, verbesserten immobilisierte Enzyme bis zu sehr hohen Wirkungsgraden. Bemerkenswerte Fortschritte waren die Verwendung von immobilisierter Penicillin-Amidase zur Umwandlung von Benzylpenicillin in 6-Aminopenicillinsäure (was zur Produktion von halbsynthetischen Penicillinen führte) sowie von immobilisierter Glucose-Isomerase für die Isomerisierung von Glucose zu Fructose. Diese beiden Beispiele bereiteten den Weg für die stetig zunehmende Verwendung von immobilisierten Bio-

Tabelle 4. Historischer Überblick über die angewandte Katalyse nach 1945, Teil 2.

Katchalski (Nelson und Griffin)	immobilisierte Enzyme (Sensoren)
Beecham und Bayer	Arznei- und Nahrungsmittelindustrie
Tanabe Seiyaku	
Johnson Matthey, Engelhardt, etc.	Autoabgas-Katalysatoren
Knowles, Noyori, Sharpless... Grätzel...	enantioselektive Synthese Photokatalyse Alkanaktivierung neue saure Katalysatoren katalytische Destillation und Reverse- configuration-Reaktoren

katalysatoren in der Nahrungs- und Arzneimittel-Industrie, Verwendungen, die sich heute erst richtig entfalten^[27, 28].

Autoabgaskatalysatoren entstanden auf der Grundlage des kontinuierlich wachsenden Wissens über die einzelnen mechanistischen Schritte im Zusammenhang mit dem Ziel der Entfernung von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen aus den Abgasen. Neben der Verwendung von Rhodium, Palladium und Platin, die dafür bekannt sind, Reaktionen dieser Gase zu katalysieren, wurde die Neigung bestimmter Metalloxide ausgenutzt, Sauerstoff „opfernd“ aus ihrer Struktur freizusetzen, wenn der Sauerstoffgehalt in der Gasphase erschöpft ist, wie dies im Abgas häufig der Fall ist; CeO_2 ist ein Beispiel für solche Oxide.

Durch geschickte Wahl von Übergangs- und Edelmetallkomplexen (und insbesondere der Liganden) wurden beeindruckende katalytische enantioselektive Synthesen organischer Verbindungen möglich. Erwähnt seien beispielsweise die Rhodiumkomplexe von Knowles in den USA, das BINAP-Reagens von Noyori^[29] und die eleganten Arbeiten von Sharpless, Collman und anderen über regio- und enantioselektive Epoxidierungen^[30]. Bemühungen, die *selektive Oxidation* von Methan im industriellen Maßstab zu vervollkommen, waren bisher nicht erfolgreich. Es ist einfacher, Katalysatoren für eine bessere vollständige Verbrennung dieses Kohlenwasserstoffs zu finden, als für die selektive Umwandlung in C_2 -Bausteine und höhere Homologe. Ähnlich benötigen auch Labor-(Modell)systeme für die Aktivierung von C – H-Bindungen in Alkanen dringend Fingerzeige aus der Untersuchung biologischer Katalysatoren.

Die *katalytische Destillation*, ein relativ neuer verfahrenstechnischer Kunstgriff, der schon früh von der Enichem in Italien verwendet wurde, kombiniert Destillation und Katalyse in einem Arbeitsschritt. Wie bei der bahnbrechenden Verwendung von *katalytischen Membranen* durch Gryazow in Moskau ist das Ziel hierbei, die Effizienz der Gesamtoperation zu steigern. Im sogenannten katalytischen Wärmeerzeuger, der in Novosibirsk entwickelt wurde^[31, 32], wurden noch weitere Strategien eingebaut, die neue verfahrenstechnische Methoden nach sich zogen. Dieser speziell entwickelte Wärmeerzeuger reduziert die Emission von Kohlendioxid bei der Verbrennung von Treibstoffen drastisch. Er kombiniert in einem Reaktor mehrere energieverbrauchende Prozesse, z.B. Erhitzen oder Verdampfen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten, Trocknen und thermische Behandlung von Festkörpern, mit der katalytischen Oxidation (Verbrennung) des Treibstoffes in einem Fließbett. Katalytische Wärmeerzeuger werden mit einiger Wahrscheinlichkeit ebenso wie das schnell wachsende Gebiet der sauren Feststoffkatalysa-

toren^[33] eine zunehmend wichtige Rolle für *saubere Techniken* der Zukunft spielen.

3. Alles ist interessant, aber nicht alles ist wichtig

Wenn man das unermessliche Feld der Katalyse und die ungeheure und zunehmende Fülle der Fakten betrachtet, die damit im Zusammenhang stehen, ist es vernünftig, sich daran zu erinnern, daß in der Katalyse beinahe alles, was wir untersuchen, interessant ist. Aber nicht alles ist wichtig. Es ist auch heilsam, sich in Erinnerung zu rufen, daß wir bei der Entdeckung neuer Katalysatoren auffallend viel mehr Erfolg hatten als bei der Erklärung alter.

Diese Gedanken drängten sich mir mit aller Macht auf, als ich bei der Vorbereitung dieses Vortrages die Monographie von Georg-Maria Schwab aus dem Jahre 1931 (Abb. 4) zu Rate zog.

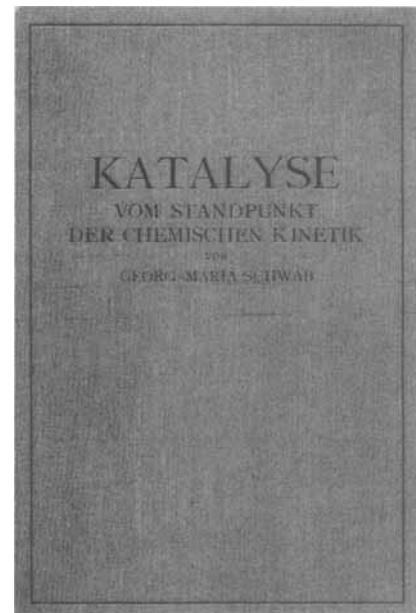


Abb. 4. Titelseite von Georg-Maria Schwabs Monographie über Katalyse. Der Autor nutzte die englische Übersetzung von H. S. Taylor und R. Spence: „Catalysis From the Standpoint of Chemical Kinetics“ (publiziert bei Macmillan, London). Für eine Leihgabe der deutschen Originalausgabe dankt die Redaktion Prof. Dr. J. Voitländer, München.

Dieses Buch war ein bedeutender Meilenstein. Es wurde von dem dreißigjährigen Schwab mit all der Gelehrsamkeit und Autorität verfaßt, die man mit deutscher Gründlichkeit verbindet. Die Tatsache, daß H. S. Taylor, eine bedeutende Persönlichkeit in der Katalyseforschung zu jener Zeit und der Kopf einer blühenden Schule in Princeton, es sofort für angebracht hielt, das Buch zusammen mit R. Spence^[34] ins Englische zu übersetzen, bezeugt die Wertschätzung, mit der Schwabs Werk von seinen wissenschaftlichen Zeitgenossen aufgenommen wurde. Schwabs Buch ist auch heute noch eine faszinierende Lektüre, und ich schöpfe aus einer seiner frühen Warnungen Trost:

Eine gewisse Subjektivität des Standpunkts besonders in diesem Abschnitt möge als sachlich unvermeidbar entschuldigt werden.

Wie auf vielen anderen Gebieten, gilt dies auch in der Katalyse schon seit jeher. Schwab sieht die Katalyse aus dem Blickwinkel der chemischen Kinetik, wie schon der Titel des Buchs deutlich macht. Er versucht, alle Gesichtspunkte des Themas zu behandeln, auch Prozesse in der homogenen Gasphase und in der homogenen flüssigen Phase. Er sagt jedoch sehr wenig über biologische Katalyse, offensichtlich wegen ihrer damals verwirrenden Natur. Er stellt die Beiträge von Langmuir und vor allem Hinshelwood auf dem Gebiet der Kinetik heraus. Er richtet sein Augenmerk auch auf das Konzept der „aktiven Zentren“, das von H. S. Taylor in den frühen zwanziger Jahren vorgeschlagen worden war. Er unterstrich die Bedeutung vieler anderer Stichworte, die für Diskussionen über dieses Thema auch heute noch wichtig sind: Adsorptionswärmen (und die Nützlichkeit von Kalorimetrie und Thermodynamik bei der Bestimmung solcher Wärmen), intermediaire „Verbindungen“ verschiedener Art wie sie von van't Hoff, Arrhenius und Sabatier für möglich gehalten wurden, und die „Aktivierung“ eines Katalysators oder die Umwandlung einer Vorstufe in einen aktiven Katalysator durch Erhitzen^[35].

Es ist interessant, darüber nachzusinnen, daß die biologische Katalyse, die für Schwab noch so undurchschaubar komplex schien, daß er sie in seiner Monographie kaum streifte, in den seither vergangenen Jahren so weit geklärt wurde, daß sie heute vielleicht besser verstanden und einer geschickten Modifikation und vorherigen Planung sicherlich zugänglicher ist als jede Form der heterogenen Katalyse (siehe Abschnitt 5.1). Schwab schrieb auch:

Die soeben gezogene etwas resignierte Folgerung aus dem heutigen Besitz der Forschung, daß es „den“ Mechanismus der Katalyse nicht gibt, schließt natürlich nicht aus, daß über eine Reihe von Punkten ganz allgemein für alle hierher gehörigen Erscheinungen ausgesagt werden kann.

Es ist immer noch richtig – und dies ist angesichts des weiten Spektrums unterschiedlicher Reaktionen, die der Katalyse zugänglich sind, nicht einmal überraschend –, daß wir keine allumfassende Theorie der Katalyse haben, in dem Sinn, in welchem wir andere umfassende Theorien (etwa der Evolution oder der Relativität) haben. Schwabs Erinnerung an allgemeine Aussagen ist daher bedeutsam^[36].

3.1. Bedeutende Methoden und Techniken

In den Jahren, die vergangen sind, seit Schwabs zukunftsweisendes Buch erschien, wurde das Arsenal der Methoden, mit deren Hilfe wir die Grundlagen und die Technik der Katalyse erforschen, enorm erweitert (Tabelle 5). Auf der Seite der Spektroskopie sowie im Bereich der Abbildung und der Beugungs-

Tabelle 5. Moderne „Werkzeuge“ für die Untersuchung von Katalysatoren.

Werkzeuge	Leistung
<i>Geräte für</i>	
Spektroskopie	ultrahohe räumliche und zeitliche Auflösung sowie außerordentliche Nachweisempfindlichkeit und schnelles Auffinden von Information in Datenbanken
Beugung	
Abbildung	
Berechnung	
Simulation	

analyse heißen die Stichworte *ultrasensitive Detektion* und *Identifikation* sowie *ultraschnelle Messung*. Gleichzeitig erleben die Gebiete der *Berechnung und Simulation* eine Blüte. Konkrete Beispiele, gleich ob aus der Spektroskopie, der Beugungsanalyse oder aus Abbildungsverfahren, sind dann am wertvollsten, wenn sie auf Katalysatoren unter realistischen Bedingungen angewendet werden können. *In-situ*-Untersuchungen haben nur recht langsam das Stadium der Reife erreicht. Hierzu gehört auch die Verwendung chemischer Reaktionen als Test für die katalytische Aktivität. Wenn wir uns jedoch zu sehr mit Modellsystemen unter verdünnten Bedingungen – sowohl im wörtlichen als auch im übertragenen Sinne – beschäftigen, laufen wir Gefahr, Phänomene wie Adsorption an sowie Struktur und Dynamik von Oberflächen zu verfolgen, anstatt die Katalyse per se zu untersuchen. Der Zauber neuer Techniken ist so unwiderstehlich und der Anblick bombastischer neuer Geräte so verführerisch und verlockend, daß wir uns leicht von unseren ursprünglichen Absichten abbringen lassen. So berauscht werden wir durch den Reiz des Neuen, daß wir unsere langfristige Taktik gerne über Bord werfen und sie durch immerwährende Improvisation ersetzen.

Wenn wir über die Methoden nachdenken, die zur Zeit zu unserer Verfügung stehen, dann stimmt die Feststellung nachdenklich, daß spektroskopische und andere Experimente zwar ebenso ge- wie mißlingen können, daß aber auf dem Gebiet der Berechnung und Simulation die Kriterien für das Mißlingen – und sogar das Bewußtsein für die Möglichkeit – viel unschärfer sind^[37].

Es ist schwierig, die genauen Wendepunkte des sprunghaften Wachstums auf dem Gebiet der Computertechnik in der letzten Zeit anzugeben. Hier haben eine Reihe von Faktoren zusammengewirkt und das Gesamtbild verändert: der integrierte Schaltkreis, die schnelle Fourier-Transformation, parallele Prozessoren, alle haben ihren Teil dazu beigetragen. Dies hat dazu geführt, daß ab-initio- und andere quantenmechanische Rechenverfahren handhabbarer oder sogar Routine geworden sind. Monte-Carlo- und Moleküldynamik(MD)-Rechnungen werden heute häufig von Nichtfachleuten durchgeführt. Ein wichtiger Wendepunkt auf diesem Gebiet war die Einführung der *ab-initio-Moleküldynamik-Rechnungen* durch Car und Parrinello^[38] im Jahre 1985 auf der Grundlage der lokalen Dichtenährung^[39]. Mit Car-Parrinello-Verfahren kann mittlerweile die Existenzmöglichkeit einer großen Zahl von neuen Festkörpern „geprüft“ werden, die wir bis jetzt weder herstellen noch uns vorstellen konnten. Nesper et al.^[40] haben beispielsweise kürzlich die Stabilität hypothetischer, mikroporöser Kohlenstoffmodifikationen untersucht, die von zeolithischen Gerüststrukturen abgeleitet sind.

Tabelle 6 führt einige der wichtigeren neueren Methoden und Techniken auf, die Urheber des Fortschritts in der Katalyse waren. Diese Liste ist bei weitem nicht vollständig, Elektronenmikroskopie in all ihren zahlreichen Varianten^[41–43], Raster-tunnel- und Kraftmikroskopie, Raman-Spektroskopie sowie viele andere äußerst nützliche Werkzeuge^[44] fehlen.

Wenn wir in Tabelle 6 von unten nach oben vorgehen, so müssen wir zunächst feststellen, daß Photoelektronen- und hochauflösende Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (mit oder ohne Winkelabtastung^[45]) ebenso wie die konventionelle oder Tensor-Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED

Tabelle 6. Impulse durch einige neue Theorien, Methoden und Techniken [a].

Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Theorie
Kalorimetrie
H/D- und o/p-H ₂ -Austausch
Markierung mit Radio- und stabilen Isotopen (¹⁴ C, ¹³ C, ¹⁸ O)
Mehrkern-NMR-Spektroskopie mit hoher Auflösung (MAS-NMR, DOR, ² H und 2D)
IR, FT-IR, DRIFTS, „Zuschauer-Teilchen“
Synchrotron-Quellen (mit rotierender Anode), kombinierte Röntgenabsorption und -beugung, NEXAFS
Neutronenstreuung
Kurzzeit-Kinetik und <i>in-situ</i> -Methoden
Moleküldynamik, Monte-Carlo-Methoden
(XPS/UPS, HREELS, TLEED usw., die nur für Modellsysteme geeignet sind)

[a] Abkürzungen siehe Text.

bzw. TLEED) für *in-situ*-Untersuchungen von Katalysatoren nicht geeignet sind, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen uns hier Beschränkungen auferlegt. Trotzdem sind diese Methoden sehr nützlich für die Untersuchung von Modellsystemen, und sie geben unschätzbare Hinweise für die Aktivität von realen Katalysatoren. Die Beiträge der anderen Methoden aus Tabelle 6 sind kurzgefaßt folgende:

- Die *röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie* (XPS) ermöglichte erstmals die Untersuchung von Submonolagen-Mengen auf Festkörpern mit außergewöhnlich kleiner Fläche (ca. 1 cm²)^[46–48]. Auf diese Weise wurde die Natur der Bindung von Intermediaten auf Oberflächen geklärt und Grenzen für den Haftkoeffizienten ermittelt. Dasselbe gilt im wesentlichen für die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS)^[44, 49].
- Mit der *UV-induzierten Photoelektronenspektroskopie* (UPS) und dem Studium ihrer Winkelabhängigkeit^[45] wurde, zusammen mit XPS, zweifelsfrei nachgewiesen, daß die Metalle, die als Fischer-Tropsch-Katalysatoren aktiv sind, die dissoziative Chemisorption von Kohlenmonoxid fördern. Inaktive Metalle bevorzugen eine molekulare Adsorption von CO^[48].
- *Monte-Carlo- und MD-* sowie andere Rechenverfahren wie Docking-Rechnungen und Energieminimierungen sind mittlerweile so weit fortgeschritten, daß man die Diffusionsfähigkeit von Reaktanten und Produkten (beispielsweise in Zeolithkatalysatoren^[50]) mit einer Präzision berechnen kann, welche derjenigen der direkten Messung ebenbürtig ist. Computersimulation in der Katalyse ist ein blühendes Feld^[51, 52].
- *Transientenkinetik-Studien* mit isotopenmarkierten Reaktanten in einem Stopped-Flow-System, wie von Tamari^[53] in Japan durchgeführt, ermöglichen die Bestimmung der Wechselzahl und der Konzentration aktiver Intermediate an einer bestimmten Katalysatoroberfläche.
- *Neutronenstreuung* bietet im wesentlichen zwei Vorteile für die *in-situ*-Untersuchung von Katalysatoren. Erstens können durch inelastische Neutronenstreuung *in-situ*-Hochdruckuntersuchungen, beispielsweise von Hydrodesulfurierungs-(HDS)Katalysatoren wie MoS₂, durchgeführt werden, da Neutronen rostfreien Stahl glatt durchdringen, aber von Wasserstoff und Deuterium gut gestreut werden^[54]. Den zweiten Vorteil bietet die elastische Neutronenstreuung (also Neutronenbeugung): Aus dem Profil des Pulver-Beugungsmusters, das unter Betriebsbedingungen aufgenommen wurde, kann man mit der Rietveld-Methode die detaillierte atomare Struktur eines arbeitenden Katalysators sowie Aussagen über die geringen Änderungen erhalten, die er durch die Aktivierung erfährt^[55, 56].
- *Synchrotronstrahlung* hatte mit ihrer beispiellosen Winkelauflösung, Monochromie, Polarisation und Abstimmbarkeit der Wellenlängen einen großen Einfluß auf unser Wissen über die Katalyse^[57, 58]; auch sie ist unter Betriebsbedingungen einsetzbar. Sie ermöglicht nicht nur die Aufnahme ultrahochauflöster Diffraktogramme von Katalysatoren vor, während und nach der Aktivierung^[16, 59] und liefert auf diesem Wege (über eine Rietveld-Analyse) einmalige Einsichten in die geringen Änderungen der Struktur, die mit der Umwandlung einer inerten Vorläuferform in einen aktiven Katalysator verbunden sind. Sie bietet auch direkte Information über den Valenzzustand, die Umgebung und die Koordinationszahlen in den ersten und zweiten Koordinationssphären eines Metallzentrums. Weiterhin ist es jetzt möglich, die kurzreichweite Ordnung und die Eigenschaften eines Schlüsselementes in einem bestimmten Katalysator zu beobachten und zur gleichen Zeit Information über langreichweite (kristallographische und damit zusammenhängende) Ordnung zu erhalten, indem man die kombinierte Röntgenbeugungsanalyse und Röntgenabsorptionsspektroskopie verwendet (der sogenannte XRD/EXAFS-Ansatz)^[59–61]. Durch absorptionskantennahe Röntgendiffeinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS) mit fluoreszenter Emission aus leichten Elementen (wie C, N und O), die in kleinen, an Metalloberflächen adsorbierten Molekülen vorliegen, erhält man quantitative Daten^[66, 67] über Bindungslängen dieser Moleküle im chemisorbierten Zustand.
- Die analytische Bedeutung der Infrarot(IR)-Spektroskopie, deren Empfindlichkeit durch die Technik der Fourier-Transformation (FT) noch gesteigert wurde, ist konkurrenzlos. Sie hat Bindungsformen enthüllt, die bis dahin unbekannt waren. Sie hat gezeigt (durch das Reflexions-Absorptions-Verfahren), daß sogar eine atomar glatte, einkristalline Metalloberfläche energetisch nicht einheitlich ist. Sie hat ihren unschätzbarer Wert für die Identifizierung von sauren und anderen Zentren an Katalysatoroberflächen bewiesen. Man darf aber nicht einfach folgern, daß eine wohldefinierte Oberflächenspezies, die durch IR-Spektroskopie identifiziert wurde, direkt an der katalytischen Umwandlung beteiligt ist. Vielmehr muß man vor *Zuschauer-Teilchen* (engl. spectator species) auf der Hut sein: Wie Y. T. Yates mit einer Kombination aus Oberflächenspektroskopie, Isotopenmarkierung und Transientenkinetik zeigen konnte, ist beispielsweise das Ethylenid-Teilchen, das an Metalloberflächen während der katalytischen Hydrierung von Ethen gebildet wird, nichts anderes als ein unbeteiligter Zuschauer.
- *Mehrkern-NMR-Spektroskopie* ist ein unverzichtbares Werkzeug, um den Verlauf von feststoffkatalysierten Gasphasen- oder Flüssigphasen-Reaktionen zu beobachten^[68, 69]. Die Einführung von FT-Methoden (durch Ernst, der demonstrierte, daß Messungen des natürlich vorkommenden ¹³C die Verwendung von ¹⁴C-markierten Substanzen weitgehend überflüssig machen) sowie von Magic-Angle-Spinning-NMR^[70] und anderer fortgeschrittenen Varianten wie Double-Rotation-NMR, von Lippmaa in Tallinn und Pines in Berkeley entwickelt, ermöglicht die Durchführung eleganter *in-situ*-Experimente in der heterogenen Katalyse.

- *Deuteriumaustausch* und Markierungsexperimente wurden von H. S. Taylor und seiner Schule in Princeton entwickelt, kurz nachdem Urey das Isotop entdeckt hatte. Diese Experimente hatten großen Anteil daran, daß die dissoziative Adsorption polyatomarer Spezies und die Umwandlungen in Intermediaten auf atomarer Ebene als Realität erkannt wurden. Der ortho-/para-Wasserstoff-Austausch erlaubte Einblicke in die magnetischen Eigenschaften und den Grad der chemischen Absättigung unterschiedlicher Oberflächen, besonders durch die Experimente von Farkas und Eley.
- *Kalorimetrie* gibt einen direkten Zugang zur energetischen Einheitlichkeit, oder häufiger Uneinheitlichkeit einer Katalysatoroberfläche, wie bereits Schwab in seinem Buch anmerkte. Heutzutage können extrem winzige Flächen eines Katalysators quantitativ untersucht werden, wie King et al.^[71] mit Hilfe ihres neuartigen Mikrokalorimeters für Nickeloberflächen bewiesen.
- Die *Brunauer-Emmett-Teller-Theorie* der Mehrschichtadsorption aus den späten dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts ermöglichte eine einigermaßen verlässliche Messung der wahren Fläche eines Katalysators (oder eines beliebigen Festkörpers) über die Aufnahme eines Gases als Funktion des Druckes. Obwohl dies auf den ersten Blick ein bescheidener Fortschritt zu sein scheint, stellte es einen Wendepunkt in der Entwicklung der Katalyse dar, da hiermit ein quantitativer Vergleich zweier Katalysatoren miteinander anhand ihrer wahren Oberflächenaktivität möglich wurde.

Andere Techniken, die nicht in Tabelle 6 aufgeführt sind, sind für die Untersuchung von Modellsystemen oder echten Katalysatoren ebenfalls wertvoll. Hierzu gehören eine Gruppe von temperaturgesteuerten Verfahren (Desorption, Reduktion, Sulfidierung usw.), die größtenteils auf reale Katalysatoren unter Betriebsbedingungen anwendbar sind. Weiter gibt es eine Vielzahl von Verfahren, die besser – oder sogar ausschließlich, je nach ihren speziellen Eigenschaften – für die Untersuchung von Modellsystemen geeignet sind. Hierzu gehören die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), die Ionenstreu-Spektroskopie (ISS) und die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) sowie die meisten Varianten der Elektronenmikroskopie. Heute kann durch die Verfügbarkeit von starken (Drehanoden-) Röntgenquellen im Labor auch die Röntgenbeugungsanalyse routinemäßig eingesetzt werden, um ein- oder vielphasige Feststoffkatalysatoren unter Betriebsbedingungen^[72, 73] zu identifizieren und zu charakterisieren, und dies mit praktisch sofortigem Computerzugriff auf Strukturdatenbanken. Weiterhin sind Spezialverfahren verfügbar, die auf der Mößbauer-Spektroskopie oder der Rutherford-Rückstreuung beruhen^[74].

Ich möchte die Aufmerksamkeit nun auf den besonderen Status lenken, den die Zeolithe und einige andere Feststoffkatalysatoren einnehmen. Sie werden am besten als *uniforme heterogene Katalysatoren*^[14, 75] beschrieben und sind einphasige kristalline Festkörper, in welchen die aktiven Zentren gleichmäßig über ihr gesamtes Volumen verteilt sind. Formselektive Katalysatoren, die in Abschnitt 5 näher diskutiert werden, gehören ebenfalls in diese Kategorie. Da bei solchen Katalysatoren der weitaus größte Teil der Oberfläche *innerhalb* ihres Volumens liegt (da sie mikroporös und kristallin sind), sind Oberfläche und Volumen solcher Festkörper letztlich synonym. Daher sind die Methoden

der Festkörperchemie und -physik auch zur Untersuchung der Oberflächen dieser uniformen heterogenen Katalysatoren einsetzbar. Das gesamte Rüstzeug der spektroskopischen, Beugungs- und Berechnungsverfahren, die für Festkörper eingesetzt werden, ist somit auch für die uniformen heterogenen Katalysatoren geeignet. Wenn die Oberfläche sich, wie in einem Zeolithen, innerhalb des Volumens befindet, so folgt beispielsweise, daß eine Projektion einer hochauflösten Abbildung des Festkörpers, wie in Abbildung 5 gezeigt, eine getreue Darstellung der projizierten Oberflächeneigenschaften dieses Katalysators ergibt.

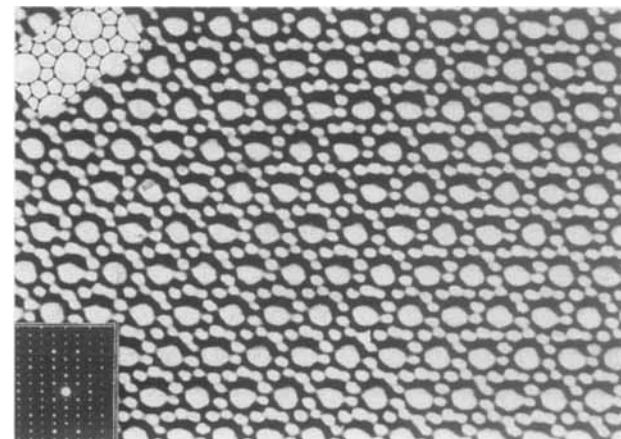


Abb. 5. Hochauflöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines sauren Zeolithkatalysators (siehe auch Abschnitt 5). Man erkennt die projizierte Struktur der Poren, gesäumt von aktiven Zentren. Die großen Poren haben einen Durchmesser von 5.5 Å (aus J. M. Thomas, P. L. Gai-Boyes, *Nature* 1993, 364, 478).

Zeolithische und andere kristalline Molekularsiebkatalysatoren nehmen in der Wissenschaft und Technik der Katalyse insofern einen einzigartigen Platz ein, als sie gleichermaßen als getreue Modelle wie als tatsächliche Beispiele für reale Katalysatoren dienen können^[76].

3.2. Bedeutende Konzepte und Phänomene

Einige schon etwas betagte Konzepte der Oberflächenchemie sind für die Katalyse noch immer von zentraler Bedeutung (in Tabelle 7 sind einige wichtige aufgeführt). Die Vorstellung chemisorbierter *Monolagen*, die zuerst von Langmuir vor fast

Tabelle 7. Konzepte und Phänomene der Oberflächenchemie und Katalyse sowie ihre Pionierinnen.

Monolagen	Langmuir
Kinetik von Reaktionen in Monolagen	Langmuir
	Hinselwood
	Rideal, Eley
Aktive Zentren, Vergiftung durch Heterogenität	Taylor (Henry, Faraday)
Diagramme der potentiellen Energie	Lennard-Jones
Oberflächenreorganisation und -rekonstruktion	Germer
Definition der Katalyse	Berzelius, Ostwald
Gleichgewichtslage nicht durch	Lemoine
Katalysator beeinflußt	
Katalysator für die Hinreaktion	Grove
katalysiert auch die Rückreaktion	

achtzig Jahren formuliert wurde, ist ein unerlässlicher Bestandteil der Sprache und der Vorstellungen der Katalyse. Sie erlaubt es, Reaktionsmechanismen nullter, erster, oder gebrochener Ordnung zu formulieren.

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen für oberflächenkatalysierte Reaktionen setzen die Coadsorption zweier (oder mehrerer) Reaktanten voraus. Der *Rideal-Eley-Mechanismus* benötigt dagegen nur einen chemisorbierten Reaktanten; der andere Reaktant erfährt nur einen „haftenden Stoß“ (engl. sticky collision) mit dem gebundenen Teilchen (oder mit den Lücken in der unvollständig adsorbierten Schicht) und löst so die Reaktion aus. Experimente deuten darauf hin, daß die Mehrheit der katalytischen Reaktionen eher nach einem Langmuir-Hinshelwood- als nach einem Rideal-Eley-Mechanismus abläuft. In der Verfahrenstechnik ist es sehr praktisch, Gesamt-Geschwindigkeitsgleichungen in einer Form auszudrücken, die einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus entspricht^[77]. Solche Geschwindigkeitsgleichungen erleichtern die Übertragung von Labor- oder Technikumsanlagen in ihren endgültigen, industriellen Maßstab^[78, 79].

In der Geschichte der Katalyse gab es (verhältnismäßig fruchtlose) Phasen, in denen zuviel Wert auf kinetische und weniger auf strukturelle Untersuchungen gelegt wurde. Diese Phasen sind heute überwunden^[80, 81]. Überraschenderweise wurden trotz dieser kinetischen Untersuchungen, die die Katalyse so lange Zeit dominierten, erst vor recht kurzer Zeit die chemischen Oszillationen und Instabilitäten entdeckt, die mittlerweile als allgegenwärtig und allgemein verantwortlich für nicht-lineares Verhalten in chemischen Phänomenen^[82] erkannt wurden (siehe Abschnitt 4).

In der heterogenen Katalyse durch Festkörper ist der Begriff *aktives Zentrum* untrennbar mit den Arbeiten von H. S. Taylor in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts verbunden. Diese Zentren wurden ursprünglich als Stellen mit hohen Adsorptionswärmen betrachtet. Nachdem man inzwischen erkannt hat, daß ein Intermediat weder zu stark noch zu schwach an eine Katalysatoroberfläche gebunden sein darf, hat der Begriff aktives Zentrum beinahe einen entgegengesetzten Klang wie in Taylors Originalvorschlag. Taylors später experimentell bestätigte Ansicht, daß in einem Katalysator unterschiedliche aktive Zentren unterschiedliche Reaktionen katalysieren können, war von entscheidender Bedeutung und bleibender Gültigkeit. Diese Tatsache erklärt zwangslässig, warum verschiedene Katalysatortypen oder -inhibitoren^[83] unterschiedliche Effekte auf verschiedene Reaktionen ausüben. In der biologischen Katalyse ist das aktive Zentrum ein so zentrales Konzept, daß die Aufklärung seiner Struktur und seiner „Erreichbarkeit“ die Hauptziele der Forschung auf diesem Gebiet sind.

Die *Heterogenität einer Oberfläche* von anorganischen, besonders metallischen Katalysatoren wurde ursprünglich mit topographischen Unregelmäßigkeiten durch Terrassen, Kinken (Kerbstellen), Ecken, Punktdefekte und heraustretende Versetzungen auf einer Kristallfläche oder mit unterschiedlichen kristallographischen Flächen verbunden^[84]. Zwar ist diese Beschreibung nach wie vor gültig und führt zwingend auf die Vorstellung einer koordinativen Ungesättigtheit, mittlerweile wurde jedoch erkannt, daß sogar eine atomar ebene Oberfläche eine innere energetische Heterogenität aufweist, die aus der Vielzahl der möglichen unterschiedlichen Bindungen resultiert.

Diagramme der potentiellen Energie fanden rasch ihren Weg in die Katalyseforschung, nachdem sie von Lennard-Jones 1932 eingeführt worden waren, um die Besonderheiten von Adsorptionsisobaren zu erklären, insbesondere die unterschiedlich großen adsorbierten Mengen (meist von H₂ im Kontakt mit einem polykristallinen Metall), wenn die Temperatur bei konstanter äußerer Druck von der flüssigen Luft aus anstieg.

Noch vor der Informationsexplosion, die auf die wegweisende Arbeit von Germer in den USA über die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) an Oberflächen folgte, und noch bevor all die Details von Oberflächenstrukturen, die LEED schließlich aufdeckte – Übergitter, kommensurable und inkomensurable zweidimensionale Wiederholungen, Oberflächen-Debye-Waller-Faktoren und ähnliche Charakteristika –, eingeordnet waren, waren folgende Tatsachen erkannt worden:

1) Für eine gegebene Reaktion wird die Position des Gleichgewichts nicht von der An- oder Abwesenheit eines Katalysators beeinflußt. Diese Tatsache wurde durch Lemoine, einen französischen Chemiker, im Jahre 1877 durch elegante Arbeiten an dem System 2 HI \rightleftharpoons H₂ + I₂ festgestellt.

2) Ein Katalysator für die Hinreaktion katalysiert auch die Rückreaktion. Dies ist eine Folge des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität. Bevor dieses Prinzip jedoch explizit ausgesprochen worden war, wurde seine Gültigkeit von Grove in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts für 2 H₂O \rightleftharpoons 2 H₂ + O₂ demonstriert.

Der nicht unbedeutende Mechanismus der Oxidation wird in Tabelle 7 nicht erwähnt; er wurde von Mars und van Krevelen^[85] formuliert, nachdem sie beobachtet hatten, daß bestimmte Oxide bereitwillig Sauerstoff aus ihrem Gerüst an einen auftreffenden Reaktanten abgeben und diesen Verlust später wieder wettmachen, indem sie Sauerstoff aus der Gasphase aufnehmen. Aus unbekannten Gründen neigen Oxide mit Perowskit-, Fluorit- und Pyrochlor-Struktur besonders zu diesem Verhalten. Solche *Opfermechanismen* spielen bei der katalytischen Oxidation einiger Kohlenwasserstoffe^[86] und von Kohlenmonoxid^[87] häufig eine große Rolle. Eine weitere Auslassung in Tabelle 7 ist die von Boudart^[88] eingeführte nützliche Unterteilung von katalysierten Reaktionen in *struktursensitive* und *nicht struktursensitive*^[89]. Eine katalysierte Reaktion wird als struktursensitiv bezeichnet, wenn ihre Geschwindigkeit merklich von der Korngröße des auf einem Träger aufgebrachten Katalysators oder von der kristallographischen Fläche eines (einkristallinen) Katalysators abhängt. Umgekehrt wird die Geschwindigkeit einer nicht struktursensitiven Reaktion nicht wesentlich von solchen Änderungen beeinflußt. Die Hydrogenolyse von Ethan (C₂H₆ + H₂ \rightarrow 2CH₄) und die Ammoniaksynthese sind gute Beispiele für struktursensitive Reaktionen^[90]; die Hydrierung von Ethen oder Benzol und die Oxidation von Kohlenmonoxid sind dagegen Beispiele für nicht struktursensitive Reaktionen^[91].

3.3. Zerbrochene Meilensteine an einer verlassenen Straße

Im nachhinein ist leicht zu erkennen, welche der in früheren Epochen in großer Vielfalt formulierten Konzepte, Hypothesen und Prinzipien die Prüfungen in der Vergangenheit bestanden haben. Einige haben überlebt, einige wurden wiederbelebt und

mit neuer Vitalität erfüllt, andere sind verschwunden und erscheinen jetzt als zerbrochene Meilensteine an einer verlassenen Straße. Von Vorstellungen wie der „Versetzungshypothese“ und der „spaltenden Wirkung der Katalysatoren“, die von Boeseken propagiert wurden, ist nichts mehr zu hören, ebenso wenig von den „räumlichen Faktoren“ von Biltz oder von Vorschlägen zu mechanischen oder magnetischen Effekten der Katalyse oder vielen anderen Vorstellungen^[92]. Es ist lehrreich, den Nutzen derjenigen Konzepte herauszuarbeiten, die überlebt haben.

4. Einige erläuternde Beispiele und zusammenfassende Bemerkungen

Die Vorstellung, daß einige Festkörperkatalysatoren *bifunktionellen* oder *multifunktionellen* Charakter haben, ist von Bedeutung. Die Feststellung, daß Metallkatalysatoren auf einem Trägermaterial, beispielsweise Pd oder Pt auf Al_2O_3 oder Zeolithen, sich auf zwei klar unterschiedene Weisen verhalten, war eine große Hilfe für die Konstrukteure von katalytischen Reaktoren. Bei der „Hydro-Behandlung“ von Petrochemikalien dient beispielsweise das Metall dazu, H_2 zu dissoziieren und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Alkanen, Alkenen und Alkinen zu beschleunigen, während das saure Trägermaterial die Bildung der wichtigen Carbokationen als Intermediate katalysiert. Die Trägermaterialien stabilisieren also nicht nur den hochdisper sen Katalysator (und erhalten so seine hohe Oberfläche), sie verhindern nicht nur eine Vergiftung des Katalysators, indem sie die Entfernung von abgelagertem Kohlenstoff erleichtern, sie aktivieren nicht nur das Metall durch Elektronentransfer zwischen Trägermaterial und Metall, sondern sie können auch direkt an entscheidenden Elementarschritten von Gesamtreaktionen wie der in Abbildung 6 gezeigten beteiligt sein^[93].

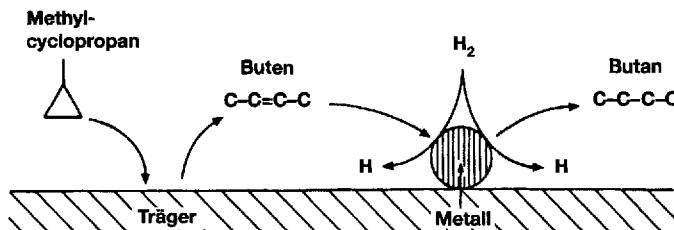


Abb. 6. Ein bifunktioneller Katalysator wie Platin auf Siliciumdioxid ermöglicht die Isomerisierung von Methylcyclopropan zu Buten-2 sowie dessen Hydrierung zu Butan. Wasserstoff dissoziert am Metall, und die H-Atome gehen auf das Trägermaterial über (engl. spillover). Siehe auch Lit. [93].

Angedeutet ist in dieser Abbildung auch das „Spillover“ der Wasserstoffatome, die durch Dissoziation von H_2 an dem Metallteilchen gebildet werden. Die dissozierten Atome sind auf dem Trägermaterial beweglich, wobei das Ausmaß der Beweglichkeit von dessen genauer Natur abhängt – auf WO_3 sind H-Atome beispielsweise beweglicher als auf SiO_2 –, und spielen in vielen heterogen katalysierten Reaktionen eine wichtige Rolle.

Die Betrachtung bifunktioneller Katalysatoren führt zu anderen wichtigen Fragen. Die *Metall-Träger-Wechselwirkung* beispielsweise beeinflußt sowohl den elektronischen Zustand des Metalls als auch seine genaue Morphologie. Bei feinverteiltem

Chrom, das auf SiO_2 - oder Al_2O_3 -Trägern mit einer hohen Oberfläche aufgebracht ist, wissen wir aufgrund der magnetischen Eigenschaften recht sicher, daß hauptsächlich Cr^{II} vorliegt. Während SiO_2 ein starkes Ligandenfeld ausübt und dadurch den Low-spin-Zustand des oktaedrisch koordinierten $3\text{d}^4\text{-Cr}^{II}$ -Ions begünstigt, übt Al_2O_3 nur ein schwaches Ligandenfeld aus und führt somit zu einem High-spin-Zustand von Cr^{II} . Schwab und Solymosi^[94a] erkannten als erste, daß die Metall-Träger-Wechselwirkung sehr stark sein kann. Weitere Untersuchungen hierzu stammen unter anderem von Tauster et al.^[94b], die beobachteten, daß die katalytische Aktivität für die Hydrogenolyse von Alkanen vermindert werden kann, wenn der Katalysator auf dem Träger einer vorherigen Hochtemperaturbehandlung in H_2 unterzogen wird. Die vermutliche Ursache dieser Verringerung der katalytischen Aktivität ist die Wanderung von Teilchen aus dem Oxid-Träger an die zuvor aktive Oberfläche des Metalls. Dies ist ein Beispiel für eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung, von der man derzeit so viel hört. Rhodium auf einem Trägermaterial ist zum Beispiel eine Komponente in Dreiebege-Autoabgaskatalysatoren^[95], und zwar die, die für die Reduktion von NO durch CO verantwortlich ist. Es ist außerdem ein wertvoller Katalysator für die Umwandlung von Synthesegas in Oxyverbindungen wie Ethanol und Acetaldehyd^[96]. Dieser Katalysator ist nach einer Hochtemperaturbehandlung in H_2 durch eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung charakterisiert; die winzigen Katalysatorteilchen zerfallen dann in einer CO-Atmosphäre weiter. Die Morphologie von Metallen auf Trägermaterialien kann sehr unterschiedlich sein, von diskreten, wohldefinierten Polyedern über diskrete fluktuierende (aber immer noch polyedrische) Einheiten bis hin zu Monolagen. Diese Erkenntnisse verdanken wir der kombinierten Anwendung von hochauflösender Elektronenmikroskopie^[97–99], EXAFS^[90] und Röntgenbeugungsanalyse^[99].

Die Erkenntnis, daß Oberflächen durch eine Vorbehandlung mit Eigenschaften ausgestattet werden können, die sie in ihrem natürlichen Zustand nicht haben, markiert einen weiteren Wendepunkt der Katalyse. Besonders aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang die Entwicklung der *enantioselektiven Festkörperkatalysatoren*. Die Anwendungsmöglichkeiten für maßgeschneiderte Metallkatalysatoren, an deren Oberflächen durch Adsorption von großen organischen Molekülen chirale Höhlen geschaffen werden, sind sehr zahlreich^[100]. Wells et al.^[101] untersuchten erneut die Orito-Reaktion^[102], bei der Platin mit adsorbiertem Cinchonidin die stereoselektive Hydrierung von α -Ketoestern, z.B. Brenztraubensäuremethylester, zu einem optisch aktiven Produkt, z.B. (*R*)-(+) -Milchsäuremethylester, katalysiert (Abb. 7). Meine Kollegen und ich untersuchten mit computergestützten Methoden, auf welchem Weg dieser stereoselektive Prozeß verlaufen könnte. Dabei machten wir die plausible Annahme, daß das Cinchonidin so verteilt ist, daß eine regelmäßige Anordnung von Lücken in der adsorbierten Schicht entsteht. Diese Lücken erlauben den Zutritt des Brenztraubensäuremethylesters in einer bevorzugten Ausrichtung, die die Bildung des gewünschten Enantiomers vorbestimmt^[115]. Es gibt kaum Zweifel daran, daß solche enantioselektiven Katalysatoren in naher Zukunft von zuverlässigeren, aktiveren und selektiveren übertragen werden. Hierzu werden chirale Metallkomplexe gehören sowie eine Vielzahl von stereoselektiven Biokatalysatoren (siehe Abschnitt 5).

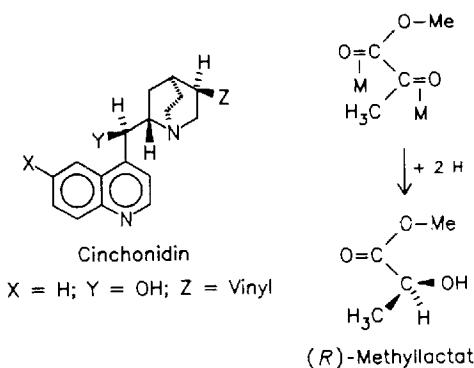


Abb. 7. Voradsorbiertes Cinchonidin auf einem Platinkatalysator begünstigt die stereoselektive Hydrierung des coadsorbierten α -Ketoesters zu dem optisch aktiven *(R)*-Methylsuccinat. Siehe auch Lit. [15] und dort besonders Abbildung 4.

Ein weiteres Konzept, das ursprünglich von dem russischen Wissenschaftler Balandin stammt, in den frühen sechziger Jahren aber von niederländischen Gruppen aufgenommen wurde (besonders von Schuit und Sachtler), ist das der Verwendung von *Vulkan-Kurven* (Abb. 8, 9). Dieses Konzept geht davon aus, daß sich an dem Katalysator eine intermediäre Oberflächenver-

bindung, z. B. ein Metallformiat bei der metallkatalysierten Zersetzung von Ameisensäure, bildet; es handelt sich gewissermaßen um eine erneuerte Version von Sabatiers früh geäußerter Idee. Um eine maximale Aktivität sicherzustellen, sollte diese „zweidimensionale“ Verbindung weder zu stabil noch zu instabil sein. Vulkan-Kurven sind sehr breit einsetzbar. Die in Abbildung 9 gezeigte Vulkan-Kurve entstammt einer Arbeit von Chianelli et al.^[103], deren Untersuchungen von Metallsulfiden viel dazu beigetragen hat, die Mechanismen der Hydrodesulfurierung zu klären. Auf diesem Gebiet hat auch die Gruppe von Topsøe^[104, 105] wertvolle Beiträge geliefert.

Die Idee des *elektronischen Faktors*, für die Hauffe, Wolkenstein, Weisz und Stone in den fünfziger Jahren eingetreten waren, erwies sich für die Interpretation der Katalyse an oxidischen Halbleitern als wertvoll^[106, 107], und sie bildete eine nützliche Grundlage, um Trends der Leistung von Katalysatoren innerhalb von Gruppen von Legierungen oder Bimetall-Phasen zu erklären^[108]. Mittlerweile setzt sich jedoch die Erkenntnis durch, daß der Begriff als solcher zu unpräzise ist und nicht genügend Vorhersagekraft hat, um den gewaltigen Berg an anorganischen katalytischen Phänomenen zu erklären^[109]. Wechselwirkungen zwischen festen Oberflächen und darauf auftreffenden Molekülen werden heute auf unterschiedlich anspruchsvollen Ebenen quantenmechanisch behandelt, von semiempirischen bis hin zu exakten ab-initio-Behandlungen^[110–113].

Von 1950 bis 1965 wurde die Diskussion der Katalyse durch Festkörper hauptsächlich von der Bändertheorie dominiert. Heute hört man weit weniger davon, vor allem, weil die lokale Zustandsdichte an individuellen Atomen oder kleinen Clustern besser geeignet ist, um Katalysephänomene zu erklären. Es gibt jedoch einen Bereich der Katalyse mit wachsender praktischer Bedeutung, der immer noch von Bandstruktur-Überlegungen beherrscht wird, und zwar die *Photokatalyse*. Gerischer, Parmon, Cunningham und andere werden nicht müde, dies zu betonen. Die Kenntnis der Größe der elektronischen Bandlücke und der genauen Lagen der Oberkante des Valenzbandes und der Unterkante des Leitungsbandes – den Analoga von HOMO und

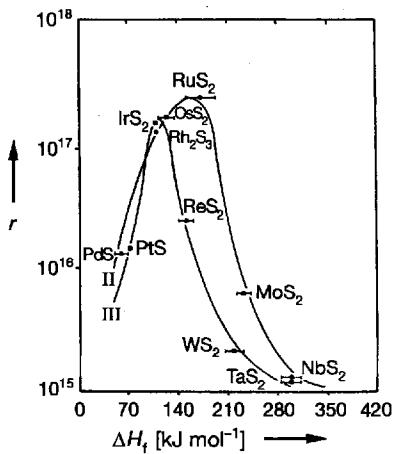
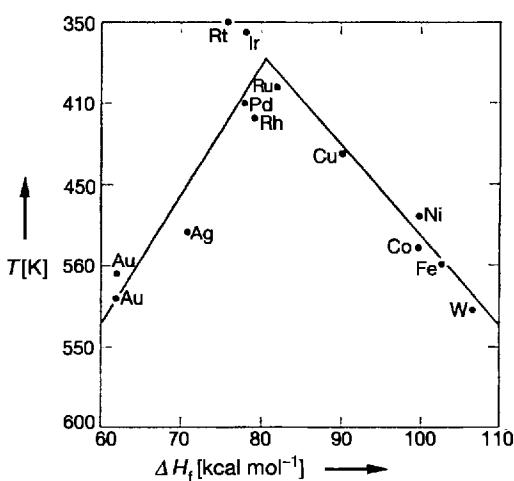


Abb. 8 (oben) und 9 (unten). Vulkan-Kurven, die zuerst von dem Russen Balandin verwendet wurden, betonen die Tatsache, daß die katalytische Aktivität dann optimal ist, wenn die Bildungsenthalpie ΔH_f des Oberflächen-Intermediats weder zu groß noch zu klein ist (siehe Text). In Abbildung 8 ist die Bildungsenthalpie von Metallformiaten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, bei der eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Für Details zu Abbildung 9 siehe Lit. [103].

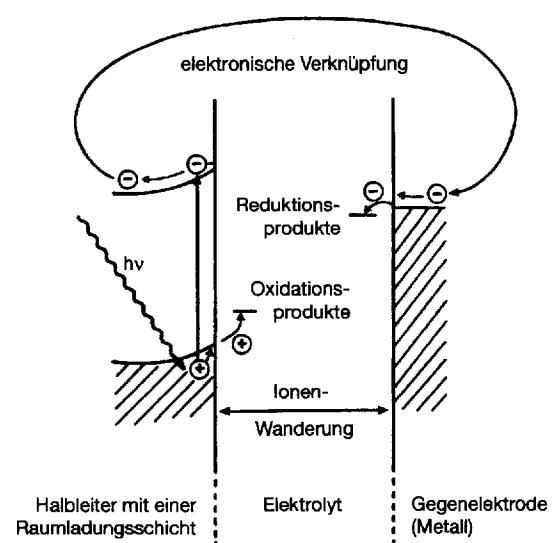


Abb. 10. Bei einer Photoelektrolyse wird Licht verwendet, um Elektronen und Löcher zu erzeugen, die dann eine Reduktion bzw. Oxidation auslösen.

LUMO in einem Molekül – erlaubt zusammen mit Abschätzungen der Bandverbiegungen, die aufgrund von Raumladungen im Oberflächenbereich eines Halbleiters unausweichlich auftreten, die Konstruktion einer geeigneten Photoelektrolysezelle von der in Abbildung 10 schematisch dargestellten Art. Die gewünschte Oxidation erfolgt durch das elektronische Loch, welches durch die Photoabsorption an der Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt erzeugt wurde, die Reduktion geschieht durch das mobile Elektron an der Grenzfläche Elektrolyt-Gegenelektrode. Wie M. Grätzel skizzierte, können nach diesem Prinzip Mikrokapseln oder andere Minifunktionseinheiten konzipiert werden, die einen maßgeschneiderten Photokatalysator enthalten, der eine kontinuierliche Photospaltung von Wasser oder von unerwünschten Verunreinigungen in Reinwasser durchführt. Ein derartiges System zeigt Abbildung 11.

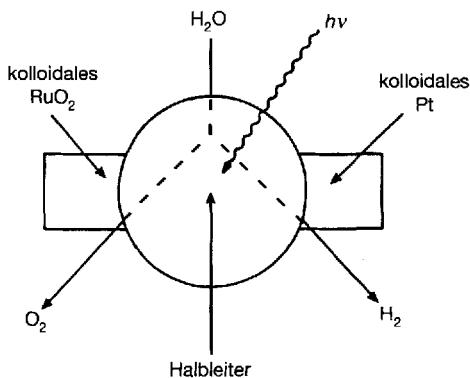


Abb. 11. Es sollte möglich sein, eine Mikrokapsel mit einem Halbleiterkatalysator zur Photospaltung von Wasser oder anderen im Überfluß vorhandenen Stoffen zu konzipieren (siehe Text).

TiO₂ und ZnO sind beliebte Photokatalysatoren, da sie langwelliges ultraviolettes Licht effizient absorbieren und unter den Reaktionsbedingungen chemisch stabil sind. Andere Halbleiter-teilchen, besonders CdS und GaP, absorbieren einen größeren Teil des Sonnenspektrums und können chemisch aktivierte oberflächengebundene Intermediate bilden; sie sind jedoch über die vielen Katalysezyklen, die für die Praxis notwendig sind^[114-126], nicht stabil. Heterogene Photokatalyse wird nicht nur zum Abbau von Verunreinigungen und anderen unerwünschten organischen Substanzen verwendet, sondern kann auch für Synthesen eingesetzt werden. Bard et al.^[116] synthetisierten beispielsweise durch Photokatalyse Methan aus Essigsäure, und Lehn et al.^[127] sowie Grätzel et al.^[123] beschrieben zahlreiche andere Synthesen. Unter Verwendung von ZnS und CdS kann eine Halbleiter-katalysierte Photoaddition von cyclischen Enolethern an 1,2-Diazene durchgeführt werden, die zu bislang unbekannten Hydrazinderivaten führt^[125].

Bei einem guten Photokatalysator für die Umwandlung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff durch Solarenergie muß die Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband die Redoxpotentiale überspannen – wie in Abbildung 12 durch die gestrichelten horizontalen Linien angedeutet. Das Sulfid und das Selenid von Zink erfüllen diese Bedingungen als makroskopische Festkörper, Silicium und Galliumarsenid sowie Cadmiumsulfid und -selenid jedoch nicht. Es ist aber eine quantenmechanische Tatsache (siehe Brus^[128], Nozik et al.^[129] sowie Henglein

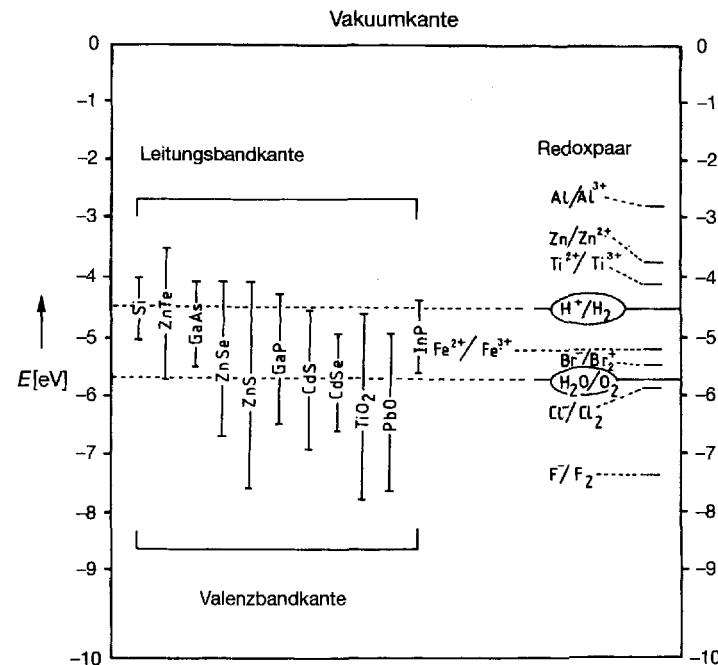


Abb. 12. Die unteren und oberen Enden der vertikalen Linien geben die Lage der Oberkante des Valenzbandes bzw. der Unterkante des Leitungsbandes für eine Reihe von binären Photokatalysatoren an. Zum Vergleich sind auch die Bandlücke von Silicium sowie die elektrochemischen Potentiale einiger gebräuchlicher Redoxpaare angegeben (siehe Text).

und Weller et al.^[130]), daß die Breite der Bandlücke eines bestimmten Halbleiters wächst, wenn die Teilchengröße verringert wird. Dies eröffnet – durch die in letzter Zeit entwickelten Methoden der Nanotechnologie – die Möglichkeit, eine „Feinabstimmung“ mikro- und ultramikrokristalliner Halbleiterteilchen durchzuführen, um die für einen sonnenangetriebenen (oder in anderer Weise lichtinduzierten) chemischen Prozeß – gleich ob Synthese oder Abbau – benötigte Bandlücke zu erreichen.

Die eleganten Arbeiten von Parmon und seinen Kollegen^[131-133] in Novosibirsk haben zu einer effizienten Nutzung von Sonnenenergie für die Spaltung natürlicher Schwefelwasserstoff-Verunreinigungen im Schwarzen Meer geführt. Durch einen raffiniert konzipierten Heteroübergang zwischen winzigen Teilchen aus Kupfersulfid und einem Sulfid einer festen Lösung aus Zink und Cadmium (Abb. 13) kann Licht aus dem gesamten

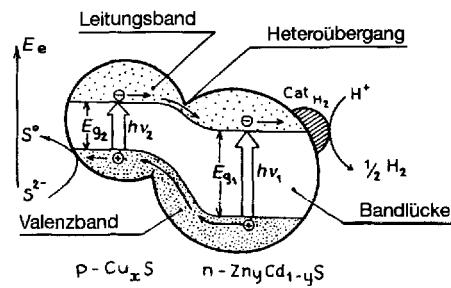


Abb. 13. Energiediagramm und Schema (nach Parmon et al. [131]) der lichtinduzierten Ladungstrennung und der katalytischen Prozesse in einem suspendierten Halbleiterpartikel mit einem $\text{CuS}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x-\text{S}$ -Mikroheteroübergang, einem der effizientesten Photokatalysatoren für die H_2S -Spaltung in wässrigen Lösungen. E ist das elektrochemische Potential des Elektrons, E_{g1} und E_{g2} sind die Breiten der Bandlücken für n- bzw. p-Halbleiter und $h\nu_1$ und $h\nu_2$ sind die entsprechenden Lichtquanten.

Sonnenspektrum nutzbar gemacht werden, um H_2S in Wasserstoff und Schwefel zu spalten.

Vor einigen Dekaden erkannten Biologen wie der Australier May eine periodische Variation der Populationen von Insekten und anderen Tieren im Laufe der Zeit. In zahlreichen Räuber-Beute-Situationen erfahren die Populationen regelmäßig explosives Wachstum gefolgt von einem schnellen Abfall. Dies vollzieht sich in Zeiträumen von Tagen oder Jahren. Mays eigene Arbeiten über die Population der Lemminge (Abb. 14) zeigen, daß die Mathematik dieses periodischen oder oszillierenden Phänomens gut verstanden ist. Was die Chemiker im allgemeinen angeht, so ist wohl die bekannteste *oszillierende Reaktion* die erstaunliche Reaktion in flüssiger Phase, die von Belousov um 1950 entdeckt und von seinem russischen Landsmann Žabotinskij^[134] in den sechziger Jahren aufgeklärt wurde. Arbeiten am Brooklyn Polytechnic in den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts hatten jedoch bereits die Realität und die mathematische Grundlage oszillierender Reaktionen in chemischen Phänomenen festgestellt.

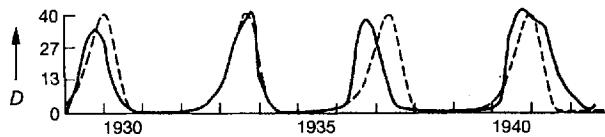


Abb. 14. Variation der Lemmingdichte D (durchgezogene Linie) zwischen 1930 und 1940. Die gestrichelte Kurve zeigt die theoretische Anpassung (nach Theoretical Ecology: Principles and Applications (Hrsg.: R. M. May), 2. Aufl., Blackwells, Oxford, 1981, S. 5).

Wie die neueren Übersichtsartikel von L. D. Schmidt et al., Ertl und weiteren zeigen, sind *oszillierende Reaktionen in der heterogenen Katalyse* inzwischen von großem Interesse. Obwohl die Existenz solcher Oszillationen erst in den späten sechziger und frühen siebziger Jahren gesichert wurde (durch Wicke et al.^[135, 136] in Deutschland), glaubt man heute^[137], daß wohl alle biomolekularen Oxidationsreaktionen, die durch Übergangsmetalle katalysiert werden, unter bestimmten experimentellen Bedingungen Oszillationen zeigen. Obwohl man unter praktischen Gesichtspunkten zu Recht davon ausgeht, daß oszillierende Zustände von (großen) katalytischen Reaktoren potentiell gefährlich sind – was es um so wichtiger macht, die Grundlagen solcher Prozesse zu verstehen –, muß man auch sehen, daß aus dem Betrieb von Reaktoren in instabilen Bereichen (mit oszillierender Zufuhr von Reagentien, wie von Matros^[138, 139] und Hegedus et al.^[140] gezeigt wurde) auch praktische Vorteile erwachsen können.

Weit vom Gleichgewicht entfernte chemische Reaktionen an Festkörperkatalysatoren können einer nichtlinearen Dynamik gehorchen, wie die Oxidation von CO an einer Platin(110)-Einkristalloberfläche beispielhaft belegt (von Ertl et al.^[141] untersucht). Je nach der genauen Temperatur und dem Partialdruck der Reaktanten kann die zeitliche Variation der Reaktionsgeschwindigkeit oszillatorisch und sogar chaotisch werden. Gleichzeitig bilden die Konzentrationsverteilungen der adsorbierten Spezies an der Oberfläche sogenannte *Raum-Zeit-Strukturen* wie laufende oder stehende Wellen, rotierende Spiralen oder auch unregelmäßige und sich schnell verändernde Struktu-

ren, die am besten als *chemische Turbulenzen* beschrieben werden.

Dank der Arbeiten von Engel und Ertl^[142] ist der Mechanismus der durch Edelmetalloberflächen katalysierten Reaktion $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ gut verstanden. Die beiden Reaktanten konkurrieren gleichberechtigt um die Chemisorption. Für die dissoziative Adsorption von O_2 ist eine recht große Zahl von benachbarten freien Oberflächenzentren vonnöten, bereits adsorbiertes CO (das an jedes verfügbare Metallzentrum gebunden sein kann) wirkt daher als Inhibitor für die O_2 -Adsorption. Die adsorbierten Sauerstoffatome bilden dagegen eine relativ offene adsorbierte Schicht, in die hinein noch Adsorption von CO möglich ist. Adsorbiertes Sauerstoff hat daher nur einen geringen Einfluß auf die Adsorptionswahrscheinlichkeit von CO. Die Bildung von CO_2 erfolgt durch Kombination von CO_{ad} mit O_{ad} (Abb. 15) gefolgt von der sofortigen Desorption in die Gasphase. Die Haftkoeffizienten von CO und O_2 sind Funktionen der Oberflächenbedeckung des jeweiligen adsorbierten Teilchens. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch ein System von gewöhnlichen nichtlinearen Differentialgleichungen für die Zustandsvariablen u_1 und u_2 (die die Oberflächenbedeckungen des adsorbierten CO bzw. O_2 darstellen) beschrieben. Deren Lösungen hängen von den äußeren Parametern Temperatur sowie den Partialdrücken von CO und O_2 ab^[143].

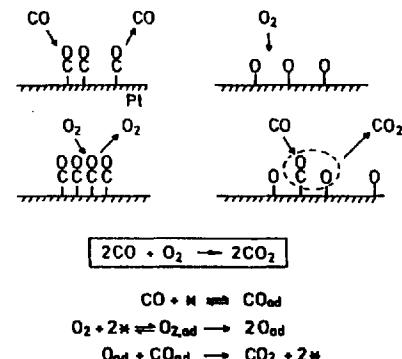


Abb. 15. Schematische Darstellung des Mechanismus der Reaktion $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ an einer Platinoberfläche. Der Stern bezeichnet eine freie Stelle an der Oberfläche [141].

Für die Pt(110)-Oberfläche hat Ertl^[141] gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für streng isotherme Bedingungen bei niedrigen Drücken in einem engen Bereich der äußeren Parameter nicht stationär ist, sondern ein oszillierendes Verhalten zeigt. Dies wird auch experimentell^[144] gefunden (siehe Abb. 16). Die Variation der Ablösearbeit $\Delta\Phi$ (die proportional zur Sauerstoffbedeckung u_2 ist) gleicht derjenigen der oszillierenden Reaktionsgeschwindigkeit; ebenso verläuft der Partialdruck von CO. All dies spiegelt die Tatsache wider, daß Oszillationen in diesem System nur unter Bedingungen auftreten, unter denen die Adsorption von Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese Beobachtung ist der Schlüssel für eine Erklärung der physikalischen Mechanismen, die den beschriebenen Phänomenen zugrundeliegen.

Die saubere Pt(110)-Oberfläche hat nicht die atomare Struktur, die dem Abschluß eines makroskopischen Kristalls entsprechen würde (ein 1×1 -Gitter wie in Abb. 17), sondern ist zu

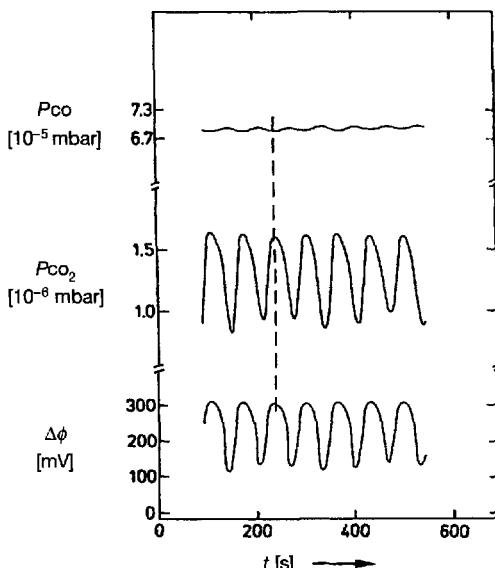


Abb. 16. Oszillierende Kinetik bei der katalytischen CO-Oxidation an einer Pt(110)-Oberfläche. Der beobachtete Partialdruck von CO_2 , P_{CO_2} , ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit; die Änderung der Ablösearbeit $\Delta\Phi$ läuft parallel zur Sauerstoffbedeckung u_2 . Die Temperatur beträgt 480 K, $p_{\text{O}_2} = 2.1 \times 10^{-4}$ mbar und $p_{\text{CO}} = 6.8 \times 10^{-5}$ (nach Lit. [141]).

einem 1×2 -Gitter rekonstruiert, wobei die „fehlende Reihe“ anscheinend energetisch stabiler ist. Die Adsorptionswärme von CO ist aber auf einer 1×1 -Oberfläche höher als auf einer 1×2 -Oberfläche. Die Konsequenz daraus ist, daß eine $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Umwandlung stattfindet, sobald die CO-Bedeckung einen kritischen Wert von 0.2 überschreitet. Ausgelöst wird sie durch homogene Keimbildung und winzige, spontane lokale Verschiebungen von Pt-Atomen in der obersten Schicht^[145]. Die 1×1 -Oberfläche hat aber einen größeren Haftkoeffizienten für Sauerstoff als die 1×2 -Oberfläche. In einem engen Bereich der äußeren Parameter oszilliert die Oberfläche daher ständig zwischen Zuständen niedriger (1×2) und hoher (1×1) Reaktivität.

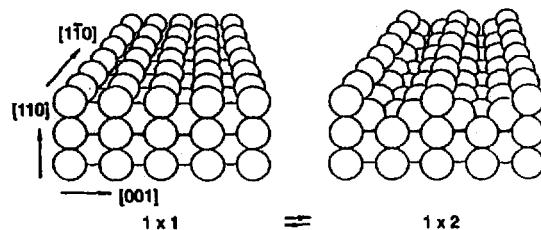


Abb. 17. Die beiden Strukturmodifikationen der Pt(110)-Oberfläche; siehe Text sowie Lit. [141].

Dies ist nur eine Erklärung für oszillierende Erscheinungen in der heterogenen Katalyse. Der kürzlich erschienene Übersichtsartikel von Schüth, Henry und Schmidt^[143] faßt auf bewundernswerte Weise über 300 Publikationen zusammen, die sich mit oszillierenden Phänomenen an einer großen Vielfalt von Katalysatoren in zahlreichen Formen (Filme, Folien, Pulver, Kristallite auf Trägern und Einkristalle) befassen. Dort werden andere, ebenso gültige, qualitative und in vielen Fällen auch quantitative Erklärungen für oszillierende Reaktionen in der

heterogenen Katalyse gegeben. Konzepte wie seltsame Attraktoren und deterministisches Chaos, Bifurkationen, stehende und laufende Wellen sowie Turbulenz gehören anscheinend untrennbar zur heterogenen Katalyse. Genau wie in der Katalyse allgemein gibt es vermutlich auch in der heterogenen Katalyse keinen Mechanismus, der jedes bekannte oszillierende Verhalten für jedes bisher untersuchte heterogene System erklären kann.

Tabelle 8. Einige Verallgemeinerungen.

Bei photokatalytischem Abbau und photokatalytischer Synthese bestehen wesentliche Einflußmöglichkeiten durch Veränderung der Zusammensetzung und der Größe geeigneter Halbleiter.

Bifunktionelle Katalysatoren, die aus feinverteilten Metallen auf oxidischen oder sulfidischen Trägern bestehen, sind in der Petrochemie von zentraler Bedeutung, besonders für „Hydro-Behandlungen“.

Oberflächenrekonstruktionen können sowohl weitreichend als auch allgegenwärtig sein; nicht-kommensurable Deckschichten sind keinesfalls selten.

Oszillierende Kinetik und Raum-Zeit-Phänomene kommen in der heterogenen Katalyse weithin vor; hierzu gehören auch laufende oder stehende Wellen, Bifurkationen, deterministisches Chaos und chemische Turbulenz.

Starke Nichtstöchiometrie im Volumen und an den Oberflächen von gemischvalenten festen Katalysatoren, besonders Oxiden, ist eine häufige Erscheinung.

Um diesen Abschnitt zu einem Abschluß zu bringen, möchte ich einige der zusammenfassenden Kernaussagen über das Verhalten heterogener Festkörperkatalysatoren aufführen (Tabelle 8), auch auf die Gefahr hin, zu stark zu vereinfachen.

5. Formselektive Katalysatoren

Molekularbiologen und organische Chemiker, die sich um das Verständnis und den Entwurf biologischer Katalysatoren bemühen, befinden sich heute in einer sehr viel besseren Position als diejenigen von uns, die ein Verständnis anorganischer Katalysatoren anstreben: für diese Aussage gibt es überwältigende Belege.

5.1. Warum befinden sich Enzymologen und Immunologen in einer so guten Position?

Für Schwab^[146] und zweifellos auch alle seine Zeitgenossen vor mehr als fünfzig Jahren schien die Komplexität der biologischen Katalyse kaum angemessen beschreibbar, geschweige denn erklärbar zu sein. Wie sein Buch zeigt, war es damals weit einfacher, die Arbeitsweise anorganischer Katalysatoren zu beschreiben und zu erklären. Heute stellt sich die Situation dagegen völlig anders dar. Für einen Physikochemiker wie mich, der an der gezielten Planung anorganischer, formselektiver Katalysatoren interessiert ist, die eine mehr als nur oberflächliche Verwandtschaft mit Enzymen und katalytischen Antikörpern aufweisen, ist es instruktiv, herauszufinden, warum dies so ist.

Um es kurz zu sagen, der Grund liegt meines Erachtens darin, daß die Natur des katalytisch aktiven Zentrums und seiner direkten Umgebung sowie die Geometrie der Anbindung des Reaktanten (des Substrates)^[147] in einem Enzym oder Antikörper mit hoher Genauigkeit bekannt sind. Dies ist wiederum die Folge

- der (Kristall-)Strukturbestimmung zahlreicher Enzyme (und einer wachsenden Zahl von Antikörpern^[148 – 153]),
- der Einführung der ortsspezifischen Mutagenese und
- ausführlicher kinetischer Untersuchungen mit maßgeschneiderten Enzymen.

Dies hat dazu geführt, daß man die atomaren Details des aktiven Zentrums sowie die Natur der minimalen Veränderungen, die dieses durch die Aufnahme und Umwandlung eines Reaktanten oder als Ergebnis einer gezielten Modifikation (durch Mutagenese) erfährt, außerordentlich gut kennt. Die Enzyme als Klasse von Katalysatoren sind aber auch für Untersuchungen durch ein ganzes Arsenal von Methoden und Werkzeugen besser geeignet. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß die chemischen Umwandlungen in ihnen bei niedrigen Temperaturen ablaufen (sogar noch bei –20 °C), womit relativ leicht in-situ-Untersuchungen durch Röntgenbeugungsanalyse möglich sind.

Aber wie kam es dazu? Einen guten Ausgangspunkt für die Beantwortung dieser Frage bietet die Betrachtung einiger neuerer Bemerkungen eines der Gründer der Molekularbiologie, Max Perutz^[154]:

In a Friday Evening Discourse at the Royal Institution in 1948, Linus Pauling said: „I think that enzymes are molecules that are complementary in structure to the activated complexes of the reactions that they catalyse, that is, the molecular configuration that is intermediate between the reacting substances and the products of the reaction“.

His prediction was borne out in 1965 by lysozyme, the first enzyme structure to be solved. That structure showed the transition state of the substrate to be stabilized by the strong electric field of two carboxylates on either side of the active site cleft. I generalized that finding with the statement: „We may now ask ourselves why chemical reactions, which normally require powerful organic solvents or strong acids and bases, can be made to proceed in aqueous solution near neutral pH in the presence of enzyme catalysts. Organic solvents have the advantage over water of providing a medium of low relative permittivity, in which strong electrical interactions between the reactants can take place. The non-polar interiors of enzymes provide the living cell with the equivalent of the organic solvents used by the chemists. The substrate may be drawn into a medium of low relative permittivity in which strong electrical interactions between it and specific polar groups of the enzyme can occur“.

Perutz' Aussage in der zweiten Hälfte des Zitats (aus Lit.^[157]) ist auch über den Bereich der Elektrostatik und ihre Rolle für die katalytische Umwandlung organischer Reaktanten hinaus gültig. In der Vorstellung, daß das aktive Zentrum eines Enzyms einen zur atomaren Struktur des Übergangszustandes der katalysierten Reaktion komplementären Charakter hat, klingen Paul Ehrlachs über hundert Jahre zuvor gemachter Vorschlag und Emil Fischers spätere Idee eines Schlüssel-Schloß-Prinzips zwischen bestimmten Molekülen wider. Wichtiger ist wohl noch die Vorstellung, daß die Wirkung eines Enzyms von der Komple-

mentarität des aktiven Zentrums zum Übergangszustand der Reaktion abhängt, ein Vorschlag, der zuerst im Jahre 1930 von dem englischen Genetiker und Universalgelehrten J. B. S. Haldane gemacht^[158] und dann von Linus Pauling aufgegriffen wurde (siehe oben und Lit.^[155]).

Die Struktur des Lysozyms^[156, 159], eines proteolytischen Enzyms, dessen Art und Weise der katalytischen Wirkung der eines sauren Feststoffkatalysators ähnelt (siehe Abschnitt 5.6), enthält einen „Spalt“, eine wohldefinierte Höhle. Zahlreiche mittlerweile durchgeführte Strukturbestimmungen von Enzymen (wohl mehr als 300) zeigen, daß der Raum des aktiven Zentrums (der in vielen Fällen eine hydrophobe Tasche ist) ein wiederkehrendes Strukturmotiv in ihrer Architektur ist.

5.2. Formselektivität in der Biokatalyse

In zahlreichen detaillierten kristallographischen und anderen Strukturuntersuchungen (unter anderem mit der NMR-Spektroskopie und Abbildung durch Fluoreszenz-Resonanz-Energieübertragung^[160]) hat sich gezeigt, daß der Raum des aktiven Zentrums auch ein Charakteristikum von zentraler funktioneller Bedeutung für die Moleküle des Immunsystems (und ein entscheidender Faktor bei Antikörper-Antigen-Reaktionen^[161, 162]) sowie für das Verhalten von Ribozymen ist^[163].

Abbildung 18 stellt in einer maßstabgetreuen Computergraphik dar, wie ein Substratmolekül, ein Polysaccharid, als „gemartertes Opfer“, um Perutz^[154] Ausdruck zu verwenden, im Raum des aktiven Zentrums von Lysozym festgehalten wird. Ein deutlicheres Bild der Struktur, auf der Grundlage der klassischen Untersuchung von Phillips^[156, 159], ist in Abbildung 19 gezeigt. Eine entscheidende Eigenschaft der Wirkung von Enzymen ist – in der Sprache der modernen Enzymologie^[161] ausgedrückt –, daß das Enzym das Substrat nur verhältnismäßig schwach binden darf, aber den Übergangszustand deutlich stabilisieren muß. Wir erwarten daher eine deutliche Verzerrung (die „Marter“) des im aktiven Zentrum gebundenen Substrates. Es war der große Triumph der Röntgenstrukturanalyse und ein

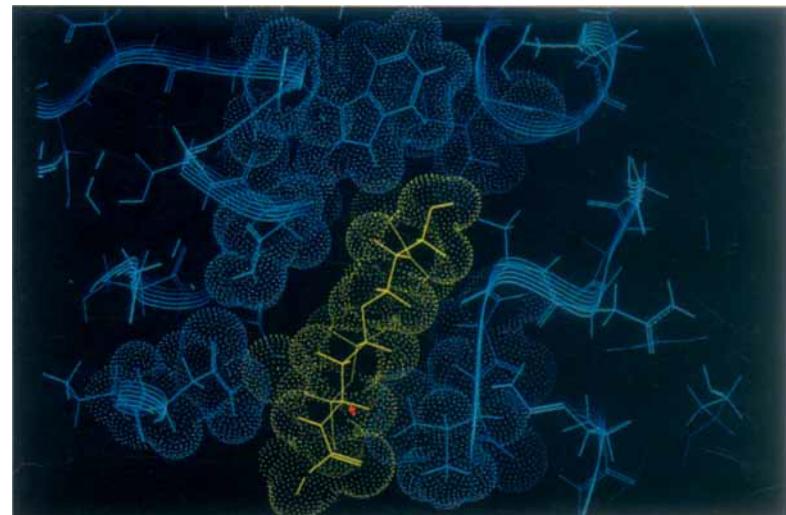


Abb. 18. Computergraphische Darstellung des aktiven Zentrums in Lysozym. Das Polysaccharid (gelb) paßt genau in die hydrophobe Tasche des Enzyms (siehe Text). Die gepunkteten Oberflächen repräsentieren die Molekül-„Oberfläche“ basierend auf van-der-Waals-Radien (erstellt von C. M. Freeman, Biosym Inc., San Diego, nach den Daten aus Lit. [159]).

wesentlicher Wendepunkt in der enzymatischen Katalyse, der auf Phillips' Arbeit zurückgeht, daß diese Verzerrung in *in-situ*-Untersuchungen mit Substrat- und Inhibitormolekülen direkt nachgewiesen werden und damit ein Mechanismus der enzymatischen Wirkung vorgeschlagen werden konnte. Die Katalyse der Hydrolyse von Glycosiden durch Lysozym wird durch die Stabilisierung eines planaren, Carbenium-Ionen-ähnlichen Übergangszustandes am anomeren Kohlenstoffatom durch das Enzym herbeigeführt. Dieser Übergangszustand wird durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Carboxylat-Anion im aktiven Zentrum und der sich aufbauenden positiven Ladung am Oxocarbenium-Ion des Übergangszustandes stabilisiert.

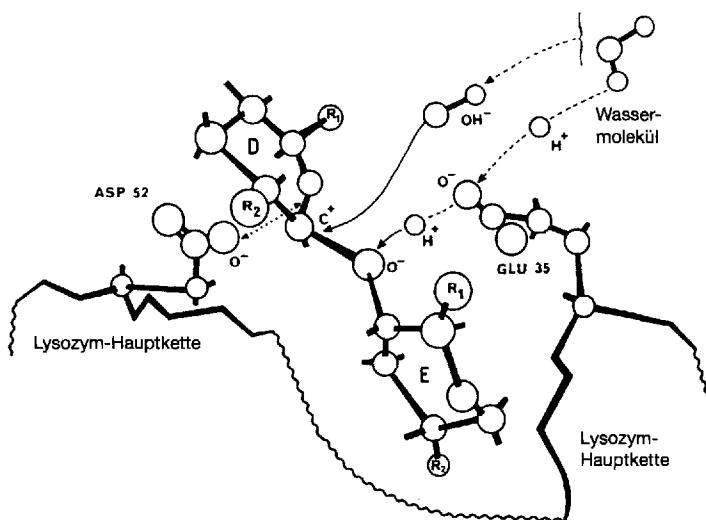


Abb. 19. Schematische Darstellung des Mechanismus der katalytischen Wirkung von Lysozym, der aus den kristallographischen Untersuchungen von Phillips et al. [156, 159] abgeleitet wurde.

Die Klärung des Mechanismus der katalytischen Wirkung des Lysozyms dient als Archetyp für die aller anderen proteolytischen Enzyme und des größten Teils aller Enzyme. Dank der ortsspezifischen Mutagenese lassen sich die kritischen Aminosäuren genau identifizieren, die den Raum des aktiven Zentrums einsäumen, und die Atome in diesen Fragmenten können häufig bis auf einige zehntel Ångstrom genau lokalisiert werden. In der Mehrheit der Fälle ist es eine bloße Triade von Aminosäuren – die, die wirklich die Höhlung einsäumen und an der allgemeinen Säure-Base-Katalyse durch die Abgabe und Aufnahme von Protonen beteiligt sind –, wo das Herz der Katalyse schlägt.

Durch ortsspezifische Mutagenese läßt sich eine Änderung der Oberflächenladung im aktiven Zentrum von Enzymen erreichen, die zu neuen Varianten des Enzyms mit deutlich unterschiedlicher katalytischer Leistung führt. Auf diese Weise konnten beispielsweise Russell und Fersht^[164] das pH-Aktivitätsprofil des Enzyms Subtilisin verschieben, höhere katalytische Aktivitäten erzeugen und die Spezifität des Enzyms ändern. Ihre Arbeit gab Aufschluß über die dielektrischen Eigenschaften von Wasser innerhalb des Enzyms, die Bedeutung von Ionen für die elektrostatische Abschirmung und die Auswirkungen hoher Feldstärken auf die Katalyse. Diese Erkenntnisse ermöglichen es ihnen, Regeln für die Erzeugung maßgeschneiderter pH-Aktivitätsprofile von Enzymen anzugeben.

Durch die ortsspezifische Mutagenese und die daraus folgende Fähigkeit, die atomare Struktur des aktiven Zentrums in einem Enzym um eine Kleinigkeit zu ändern, ist der Enzymologe in der Lage, die Geometrie und die gesamte katalytische Maschinerie des entscheidenden Teils des Enzyms bis ins kleinste Detail festzulegen. Knowles^[165] brachte das ganze Arsenal an Methoden zur Untersuchung von Struktur und Kinetik zur Anwendung, als er die durch Triosephosphat-Isomerase katalisierte Umwandlung der beiden Triosephosphate Dihydroxyacetophosphat (DHAP) und (*R*)-Glycerinaldehyd-3-phosphat (GAP) ineinander auf dem Weg über ein *cis*-Endiol studierte. So kann ein tiefes Verständnis des katalytischen Geschehens gewonnen werden, das weit über das Maß hinausgeht, in welchem man den Mechanismus irgendeiner durch anorganische Festkörper katalysierten Reaktion versteht. Aus den Kristallstrukturuntersuchungen der Triosephosphat-Isomerasen von Hühnern und von Hefe, entweder mit dem Substrat oder einem Substratanalogon im aktiven Zentrum, wird klar, daß die basische katalytische Gruppe B⁻ (Abb. 20) durch die beiden Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe von Glu 165 gebildet wird, denn sie sind, in Knowles' Worten, „beautifully positioned for the proton abstraction required“^[166]. Wenn diese Gruppe um etwa 1 Å verschoben wird, wie in dem mutierten Enzym, in welchem Glu 165 durch Asp ersetzt ist und das sonst keine signifikanten Strukturänderungen (durch Röntgenstrukturuntersuchung belegt) aufweist, so sinkt die katalytische Aktivität des Enzyms in der Tat drastisch, fast um das Tausendfache^[167]. Wenn Glu 165 vollständig entfernt und durch Wasser ersetzt wird, so fällt die katalytische Aktivität auf weniger als ein Millionstel. Strukturuntersuchungen der kristallinen Triosephosphat-Isomerase samt gebundenem Substrat zeigen auch, daß das Elektrophil, das Proton, das in DHAP an A gebunden ist, von Histidin 95 stammt. Die Ausrichtung des Imidazolringes (der das Proton enthält) in bezug auf das Substrat ist dabei ideal für die Abgabe des Protons geeignet.

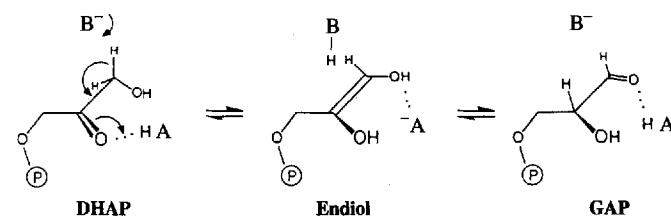
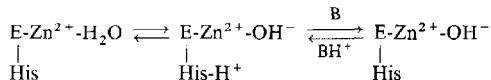


Abb. 20. Die von Triosephosphat-Isomerase katalysierte Reaktion. B ist eine basische katalytische Gruppe, die mit der Unterstützung der sauren Gruppe HA das pro-*(R)*-Proton am Kohlenstoffatom des Dihydroxyacetophosphats (DHAP) abstrahiert und das intermediäre Endiol bildet. Dieses Intermediat lagert sich dann zu dem Produkt Glycerinaldehyd-3-phosphat (GAP) um und regeneriert das Enzym. Bei der Enolisierung von DHAP oder GAP wird dasselbe Endiol gebildet, die Gesamtreaktion läßt die beiden Enolisierungen einfach aufeinanderfolgen (nach Lit. [165]).

Vor kurzem wurden beträchtliche Fortschritte^[168] auf dem Weg zu einem genauen Verständnis des katalytischen Mechanismus des Zink-Enzyms Carboanhydrase^[169] durch die kombinierte Anwendung kristallographischer und kinetischer Methoden auf natürliche und mutante Enzyme erzielt. Die Bedeutung gerichteter Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung des Übergangszustandes der katalysierten Reaktion sowie für die

Selektivität der Inhibitoren fällt hier wieder besonders ins Auge.

Histidin 64 dient in der Reaktion



als effizienter Protonentransporter zwischen dem Metallzentrum und Puffer teilchen (B/BH⁺). Darüber hinaus zeigt eine genaue Analyse, daß His 62, His 67 und His 200, nicht aber His 65, ebenfalls als Protonentransporter fungieren können, wenn auch mit viel geringerer Effizienz als His 64. Die Schlussfolgerung ist unausweichlich: His 64 befindet sich nicht nur an einem bevorzugten Ort, der einen bequemen Weg für den Protonentransfer eröffnet, sondern hat auch eine physikochemische Umgebung, die für geeignete Säure-Base-Eigenschaften sorgt^[168]. Um den Wert sowohl spektroskopischer als auch kristallographischer Techniken für die Erforschung der biologischen Katalyse zu betonen, sei noch erwähnt, daß Krebs et al.^[170] in der Lage waren, gebundenes CO₂ IR-spektroskopisch zu beobachten^[171].

Im Rückblick auf den Wendepunkt, den Phillips' Arbeit an Lysozym darstellt, und auf die nachfolgenden Ereignisse in der Enzymologie, können wir einige Kernaussagen über die Biokatalyse machen: Für eine effiziente enzymatische Wirkung ist es erforderlich,

- 1) das Substrat (den Reaktanten) in einer stereochemisch genau definierten Lage, die durch die Gestalt des Moleküls und die Abstände festgelegt ist, in der hydrophoben Tasche (der Höhle des aktiven Zentrums) unterzubringen, und
- 2) genau die richtigen Säure-Base-Eigenschaften – d. h. die richtigen pK-Werte und die erforderliche Anordnung – zwischen dem gebundenen Substrat und der Tasche zu schaffen.

Diese Bedürfnisse spiegeln sich teilweise in den sauren Feststoff-Molekularsiebkatalysatoren wider, die in Abschnitt 5.5 besprochen werden.

5.3. Katalytische Antikörper

Es sind nicht nur die Enzyme, die den an anorganischen formselektiven Katalysatoren interessierten wichtige Informationen bieten, sondern auch die katalytischen Antikörper (Abzyme). Es ist eine grundlegende Eigenschaft des Immunsystems, daß in den Antikörpern, bei denen es sich auch um Proteine handelt, spontan hochspezifische Bindungsstellen entstehen, um fremde „Eindringlinge“ (Antigene) auszuschalten. Bemerkenswert ist daran vor allem, daß die Bindungsstellen des Antikörpers effizient programmierbar sind. Das Immunsystem generiert in den Faltungen der Antikörper Bindungsstellen (analog den aktiven Zentren in Enzymen), die ein breites Spektrum unterschiedlicher Moleküle erkennen können: jedes Antigen stimuliert eine spezifische Bindungsstelle im Antikörper^[162, 173]. Durch die Entwicklung der *monoklonalen Antikörper* und der Gentechnik sind die katalytischen Antikörper, deren Auftritt sicherlich einen Wendepunkt darstellt, heute in der Lage, wichtige Beiträge zur Organischen Chemie, Biotechnologie und Medizin zu liefern. Dies betrifft insbesondere

- 1) die Erzeugung von Katalysatoren für energetisch ungünstige chemische Reaktionen sowie

- 2) die Entwicklung von äußerst regio- und stereoselektiven Katalysatoren für die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen, und hier insbesondere
- 3) die Entwicklung von Katalysatoren für hochgradig stereoselektive Protonenübertragungen.

Die Vorgehensweise ist dabei stets, ein geeignetes Startmolekül zu wählen, das sogenannte Hapten, um einen Antikörper mit der richtigen Disposition von katalytischen Gruppen zu erzeugen. Dahinter verbirgt sich die Philosophie, daß ein Antikörper, der gegen einen Übergangszustand gerichtet ist, diesen binden wird und daher als Katalysator für die Reaktion wirken wird, die diesen Übergangszustand durchläuft. Die Haptene müssen daher effektive Analoga des Übergangszustandes sein.

Enzyme und Antikörper sind selbstverständlich biologische Katalysatoren. In den Enzymen hat die Evolution über lange Zeiträume hindurch den Raum des aktiven Zentrums geschaffen; in den katalytischen Antikörpern wurde die Bindungsstelle innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne mit Hilfe des Haptens gebildet. Es gibt noch eine dritte Art maßgeschneideter molekularer Katalysatoren, die künstlichen Miniaturenzyme (Enzym-Mimetika), die zwischen den biologischen und den anorganischen Katalysatoren stehen und die wir als nächstes betrachten wollen.

5.4. Künstliche Miniaturenzyme

Im Jahre 1985 publizierten Bender et al.^[174a] eine Arbeit von un widerstehlicher pädagogischer Eleganz, in welcher sie beschrieben, wie sie mit Hilfe eines β -Cyclodextrins ein künstliches Miniaturenzym geschaffen hatten, dessen katalytische Leistung der des Vorbilds Chymotrypsin gleichkam, dem es nachgebildet

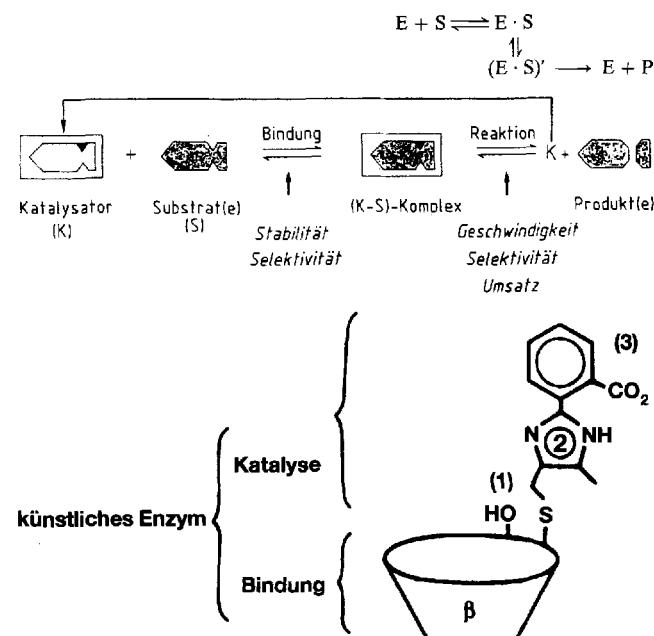


Abb. 21. Oben: Schematische Darstellung eines enzymatischen Prozesses. Das Enzym E wandelt das Substrat (den Reaktanten) S in das Produkt P um und durchläuft dabei den Übergangszustand E · S (nach Lehn). Unten: Strategie bei der Konstruktion eines künstlichen Chymotrypsins (eines Miniaturenzyms) auf der Basis von Cyclodextrin (siehe Text; nach Lit. [174a]).

war. Chymotrypsin selbst ist ein großes (Molekülmasse 24 800 Dalton) und kompliziertes (245 Aminosäuren) Enzym, dessen Aufgabe darin besteht, die Hydrolyse einer Vielzahl von Estern und Amiden zu katalysieren. Seine Struktur und damit die seines aktiven Zentrums – die Auskleidung der hydrophoben Tasche – wurde durch eine Röntgenstrukturuntersuchung bestimmt. Die funktionellen Gruppen im aktiven Zentrum sind eine Imidazolyl-, eine Carboxylat- und eine Hydroxygruppe. Diese wurden nun von Bender et al.^[174a] in der korrekten Reihenfolge mit β -Cyclodextrin (auf einer Seite) verknüpft; das β -Cyclodextrin fungiert als Bindungsstelle (Abb. 21).

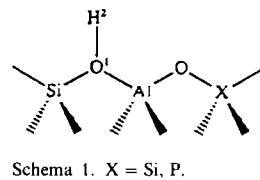
Das künstliche Chymotrypsin hat nur eine relative Molekülmasse von 1365, trotzdem hat es in etwa dieselbe katalytische Aktivität wie das echte Enzym. Die Entwicklung dieses Miniaturenzyms ist ein Beispiel für *supramolekulare Chemie*, die insbesondere mit dem Namen von Jean-Marie Lehn verknüpft ist. Der springende Punkt an dieser Sache ist, daß eine molekulare Einheit von ansehnlicher Größe, die aber trotzdem sehr viel kleiner und einfacher als das natürliche Enzym ist, so gestaltet werden kann, daß sie die katalytische Leistung des Enzyms nachahmt. Dabei existieren sowohl eine künstlich geschaffene Höhle als auch eine künstlich geschaffene und strategisch platzierte funktionelle Gruppen, z.B. ein Brønsted-acides Zentrum, in diesem künstlichen Miniaturenzym^[174b].

5.5. Formselektive anorganische Katalysatoren: nicht nur interessant, sondern auch wichtig

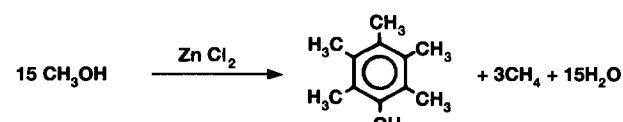
Formselektivität ist sowohl eine entscheidende Determinante der katalytischen Leistungen von Enzymen und Abzymen (katalytischen Antikörpern) als auch eine Schlüsseleigenschaft von anorganischen Molekularsiebkatalysatoren, die bereits kurz angesprochen wurden (Abschnitt 2 und 3.1). Sie sind Beispiele für *uniforme heterogene Katalysatoren* in dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Sinn und bilden eine der am schnellsten wachsenden Klassen von anorganischen Katalysatoren. Die Abmessungen der Poren eines Molekularsiebs bestimmen Größe und Form der Reaktanten, die in das Innere des Katalysators hineingelangen können, sowie der Produktmoleküle, die es wieder verlassen können, und der reaktiven Intermediate, die sich im Inneren bilden können. Festkörper-Molekularsiebe, beispielsweise Zeolithe, sind Katalysatoren mit sehr großen Oberflächen (typischerweise $400\text{--}500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), die zu mehr als 99%, je nach Größe der Kristallite, innere Oberflächen sind. Ein saurer Zeolith wie $\text{H}^+\text{-ZSM-5}$ ^[33, 175] kann als dreidimensionales Netzwerk von eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern beschrieben werden, wobei die Zwischenräume Mikroporen molekularen Maßstabs sind, deren jeweilige Form und Größe von der genauen Architektur abhängt. Einige Siliciumatome, etwa jedes zehnte bis fünfzigste, sind durch Aluminiumatome ersetzt, d. h. AlO_4 -Tetraeder ersetzen SiO_4 -Tetraeder, dabei werden Protonen zur lokalen Erhaltung der Elektroneutralität benötigt. Diese Protonen sind jeweils an eines der vier Sauerstoffatome des AlO_4 -Tetraeders gebunden, so daß verbrück-

kende Hydroxygruppen entstehen. Diese Brønsted-Zentren, die in Schema 1 skizziert sind, wurden bei einer Vielzahl katalytischer Umwandlungen von Alkanen, Alkenen und Alkanolen als aktive Zentren nachgewiesen.

Ein schlagendes Beispiel für die Effizienz von sauren Feststoffkatalysatoren auf Molekularsiebbasis ist in den Abbildungen 22 und 23 gezeigt. In Abbildung 22 wird die Arbeit von Le Bel in Frankreich um 1880 über die



Schema 1. X = Si, P.



$$\Delta G_R^{800\text{ K}} = -265.2\text{ kcal mol}^{-1}$$

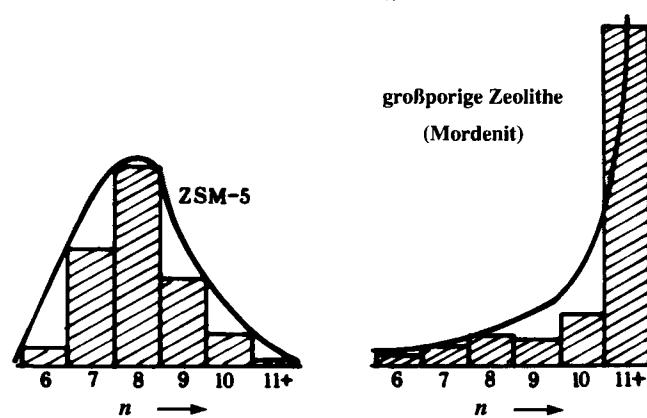


Abb. 22. Schon seit langem ist bekannt, daß die Dehydrierung von Methanol zu interessanten Kohlenwasserstoffen führt. Im Jahre 1880 stellten Le Bel und Greene auf diesem Weg unter Verwendung von geschmolzenem ZnCl_2 Hexamethylbenzol in einer „Suppe“ weiterer Produkte her. Bei Verwendung des formselektiven sauren Festkörpers $\text{H}^+\text{-ZSM-5}$ finden sich Benzol, Toluol und Xylol (wichtige Benzin-Bestandteile) unter den Hauptprodukten. Wenn man einen großporigeren Molekularsiebkatalysator wie Mordenit verwendet, werden auch mehrkernige Arene gebildet. n ist die Zahl der C-Atome in den Produkten.

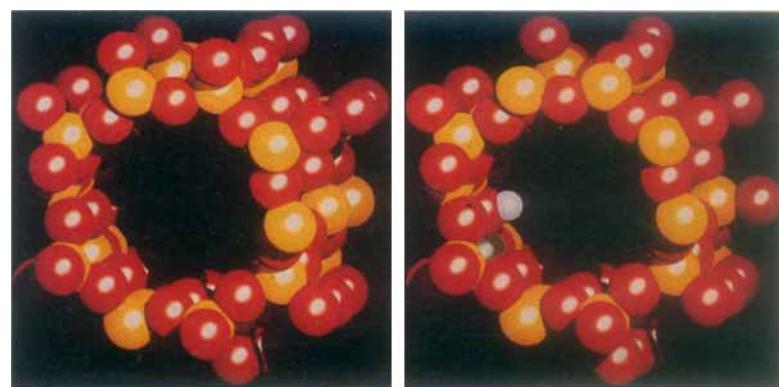


Abb. 23. Skalare Darstellung (links) des rein silicatischen Molekularsiebs Silicalit (SiO_2), dessen Poredurchmesser wie der von ZSM-5 (rechts) 5.5 \AA beträgt. $\text{H}^+\text{-ZSM-5}$ ist eine protonierte Form des Siliciumdioxid-Analogons, wobei aber etwa jedes zehnte bis fünfzigste Silicium des Gerüsts durch ein Aluminiumatom ersetzt ist. Für jedes Al^{3+} -Ion (oder jedes andere dreiwertige Ion, z.B. Fe^{3+}), das ein Si^{4+} -Ion ersetzt, ist ein Proton lose an ein Gerüst-Sauerstoffatom gebunden. Siehe auch Abbildungen 5 und 24.

Dehydratisierung von Methanol mit Hilfe von $ZnCl_2$ neben die beinahe hundert Jahre neueren Ergebnisse der Mobil-Forschungsgruppe über die formselektive Katalyse gestellt. Mit H^+ -ZSM-5 werden keine mehrkernigen Arene gebildet, da die Porendimensionen (Durchmesser ca. 5.5 Å) dies nicht zulassen. Dies zeigt sich im Vergleich der Produktverteilung mit der eines weiteren Molekularsiebkatalysators, Mordenit, dessen Poren groß genug sind (Durchmesser ca. 7.5 Å), um Naphthalin und andere mehrkernige Arene aufzunehmen.

Anorganische Molekularsiebkatalysatoren sind aus mehreren Gründen von großem Interesse:

- 1) Mikroporöse, mikrokristalline Katalysatoren auf der Basis natürlich vorkommender Zeolithe^[19, 20, 176] – eine sehr große und noch wachsende Familie von Verbindungen – bilden ein offenes Netzwerk mit einer so großen Porosität, daß 30–50 % des Festkörpers leerer Raum sind. In die Gerüststruktur solcher Festkörper kann etwa ein Viertel aller Elemente des Periodensystems eingebaut werden.
- 2) Durch kontrollierten Einbau von Heteroatomen in die Gerüststruktur, entweder während oder nach der Synthese, können sehr fein abgestimmte Konzentrationen von aktiven Zentren räumlich gleichmäßig auf den inneren Oberflächen des Katalysators verteilt werden.
- 3) Der genaue Ort und die Umgebung der aktiven Zentren – seien es schwach an Sauerstoffatome der Gerüststruktur gebundene Protonen oder Redoxelemente wie Titan – können experimentell bestimmt werden.
- 4) In-situ-Untersuchungen der in den Kanälen und Höhlen des Katalysators gebundenen Reaktanten (oder Inhibitoren) können durch IR-^[177–179] und Festkörper-NMR Spektroskopie^[180–182], durch Röntgenbeugungsanalyse^[72, 183], durch Röntgenabsorptions- und -fluoreszenz-Spektroskopie^[60, 184, 185] sowie durch Neutronenstreuung^[186, 187] und weitere Techniken (siehe Tabelle 6) quantitativ durchgeführt werden.
- 5) Für derartige Katalysatoren sind Computersimulationen^[188–194] sehr produktiv und informativ, zum Teil wegen der Kombination leistungsfähiger quantenmechanischer Methoden mit klassischen Verfahren der Gitterenergieminimierung.

Einzelheiten der erheblichen Fortschritte, die wir auf dem Weg zu einem tieferen Verständnis von Faktoren wie der Aktivierung^[75] und der Selektivität^[195] von Katalysatoren oder der Diffusionsfähigkeit und der Bindungsenergien^[50] von Reaktanten und Produkten in Molekularsieben gemacht haben, sind beschrieben. Dies gilt auch für grundsätzlich neue Katalysatorstrukturen, die zum Teil nur durch eine Kombination^[196] von ineinander greifenden Methoden wie Pulver-Röntgenbeugungsanalyse, hochauflösende Elektronenmikroskopie^[197, 198] und Verfahren zur Energieminimierung^[194] mit Hilfe geeigneter zwischenatomarer Potentiale^[199] bestimmt werden können.

Zeolithe und verwandte Festkörper spielen mittlerweile eine wesentliche Rolle in der industriellen Katalyse (siehe Tabelle 9). Ein wesentlicher Anteil der Neuentwicklungen in der angewandten Katalyse der vergangenen Jahre beruht auf Molekularsiebkatalysatoren^[18].

Tabelle 9. Einige Innovationen in der angewandten Katalyse seit 1980. An allen mit einem Stern markierten Prozessen sind Molekularsiebkatalysatoren beteiligt.

Prozeß	Katalysator
1980–1989	
Umwandlung von Ethen und Benzol in Ethylbenzol*	H^+ -ZSM-5
Kraftstoff (Benzin) aus Methanol*	H^+ -ZSM-5
Umwandlung von Ethen und Essigsäure in Vinylacetat	Pd
Oxidation von <i>tert</i> -Butylalkohol zu Methylmethacrylat	Mo-Oxide
Verbesserte Verfahren zur Kohleverflüssigung	Co, Ni-Sulfide
Herstellung von Dieselskraftstoff aus CO und H_2 (Synthesegas)	Co
Hydro-Behandlung von Kohlenwasserstoffen*	Pt/Zeolith Ni/Zeolith H^+ /Ferrierit sauere Ionenaustauscherharze
katalytische Destillation (bei der Herstellung von <i>tert</i> -Butylmethylether (MTBE))	Pd-Membran
Herstellung von Vitamin K ₄	Ga-ZSM-5
Dehydrocyclisierung („Cyclar“) von Alkanen*	
Umwandlung von leichten Alkanen in Arene*	
Oxidation von Methacrolein*	MoVP-Heteropolysäuren
Hydrierung von Isobuten*	
Polymerisation von Tetrahydrofuran	Phasentransferkatalyse
1990–1993	
Herstellung von Dimethylcarbonat aus Aceton	CuCl
Umwandlung von Phenol in Hydrochinon und Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol)*	Ti-Silicalit
Isomerisierung von Buten-1 zu 2-Methylpropan*	H-Ferrierit, H-Theta-1 (sauere Zeolithe)
Isomerisierung von Cyclohexanonoxim zu <i>ε</i> -Caprolactam	Silicalumaluminumphosphat
Ammoxidation von Cyclohexanon zum entsprechenden Oxim mit H_2O_2 *	Molekularsieb (SAPO-11)
Herstellung von Acrylamid aus Vinylcyanid	Ti-Silicalit
vollständige Verbrennung von Erdgas (bei ca. 1300 °C)	Edelmetalle und/oder Mischoxide
„Süßung“ von Erdgas durch selektive Oxidation von H_2S zu S	Mischoxide
Oxidation von Benzol zu Phenol über Cyclohexen*	Zeolithe
Umwandlung von Methanol in leichte Alkene*	Silicalumaluminumphosphat-Molekularsieb
Olefin-Oligomerisierung („Shell“-Mischbenzin- und Kerosin-Prozeß)*	Zeolithe
Herstellung von L-Asparaginsäure und L-Alanin aus Ammoniumfumarat	immobilisierte Mikroorganismen
Umwandlung von Toluol in <i>cis</i> -1,2-Dihydroxy-3-methylbenzol	<i>Pseudomonas putida</i>
Herstellung von 2,6-Diisopropylnaphthalin mit Propen als alkylierendem Agens*	saurer Zeolith (Mordenit)
Zersetzung von Hypochlorit	NiO
Dehydratisierung von Alkanolen	Salze von Heteropolysäuren

5.6. Saure Feststoffkatalysatoren und saubere Technologie

Die Notwendigkeit, saubere Technologien zu entwickeln, ist heute Antrieb für viele Anstrengungen in der angewandten Katalyse, wobei eines der wichtigeren Anliegen die Vermeidung aggressiver flüssiger Säuren (wie Flußsäure oder 96prozentiger Schwefelsäure) als Katalysatoren für Alkylierungen und Isomerisierungen von Kohlenwasserstoffen ist. Selektive und katalytisch aktive feste Säuren sind daher als Ersatz sehr attraktiv, und

die stetig wachsende Familie von Molekularsiebkatalysatoren bietet mit ihren gleichförmig über die Poren und Höhlen verteilten starken Protonendonoren eine Reihe vielversprechender Alternativen^[200–203].

Abgesehen von der bedeutenden Familie der zeolithischen Säuren auf Aluminiumsilicat-Basis (typisch sind H^+ -ZSM-5, HY und Mordenit), kann auch die große Familie der mikroporösen Aluminiumphosphate^[200–205] (ALPOs, d. h. AlPO_4 -Polymorphe mit zahlreichen offenen tetraedrischen Netzwerken) kontrolliert modifiziert werden, meist schon bei der Synthese, so daß saure „SAPOs“ oder saure „MAPOs“ entstehen. In einem SAPO sind einige der Phosphoratome durch Siliciumatome ersetzt (in tetraedrischer Koordination), so daß $\text{H}[\text{Al}(\text{Si})\text{O}_4]$ -Einheiten entstehen, während in den MAPOs ein zweiwertiges Element M, meist Mg, Zn, Mn, Co usw., Al-Atome ersetzt und so $\text{H}[\text{Al}(\text{Me})\text{P}(\text{Si})\text{O}_4]$ -Einheiten entstehen (Metallaluminiumphosphatsilicate). In einem MAPO, z.B. in der faszinierenden, verzwillingten sogenannten DAF-1-Struktur^[206], ersetzt ein zweiwertiges Atom (Mg) ein Aluminiumatom. DAF-1 ist eine sehr starke feste (Brønsted-)Säure mit einer Gerüstzusammensetzung $\text{Mg}_{0.22}\text{Al}_{0.78}\text{PO}_4$, wobei Protonen als Gegenionen lose an Sauerstoffatome des Gerüsts gebunden sind. SAPO-18^[207] hat dagegen eine Gerüstzusammensetzung, in der typischerweise ein Siliciumatom auf zwanzig tetraedrische Zentren kommt. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß MAPO-18 mit M = Mg, Zn, Co die Umwandlung von Methanol in Mischungen aus Ethen und Propen^[208] sehr effizient katalysiert (Tabelle 10).

Tabelle 10. Katalytische Leistung von MAPO-18 (M = Zn, Co, Mg) für die Methanol-Konversion (Standzeit: ca 10 min; WHSV = 1.5 h^{-1}) [208] [a].

Katalysator	T [°C]	Methanol- nolum- satz [%]	Produktverteilung				
			$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	C_{4+}
ZnAPO-18	250	31	100	0	0	0	0
	300	70	96.4	0.2	0.5	2.1	0
	350	100	0	0.3	17.9	50.7	30.8
	400	100	0	0.3	24.9	46.6	27.5
CoAPO-18	250	39	100	0	0	0	0
	300	87	63.8	1.6	4.6	18.4	11.5
	350	100	0	0.3	14.9	51.8	32.5
	400	100	0	0.3	22.4	51.2	25.6
MgAPO-18	250	31	100	0	0	0	0
	300	88	35.5	1.6	7.2	34.2	21.7
	350	100	0	0.3	13.0	51.0	35.1
	400	100	0	0.3	20.1	49.6	29.7

[a] WHSV = weight hourly space velocity; C_{4+} = höhere Kohlenwasserstoffe.

In den letzten Jahren nahm die Zahl der grundlegenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu^[209–212], die sich mit den Ursachen der Brønsted-Acidität in sauren Feststoffkatalysatoren und mit der Natur der reaktiven Intermediäte beschäftigten, die in ihnen aus Alkanen bei Isomerisierungs- oder Crackprozessen gebildet werden. Aus Analysen von Materialien gleicher Stöchiometrie, aber unterschiedlicher Gerüststruktur (wie H^+ -Faujasit und H^+ -ZSM-5) wird zunehmend klarer, daß der Unterschied zwischen den Protonenaffinitäten des verbrückenden Hydroxy-Sauerstoffatoms^[191] (Abb. 24) und des benachbarten Sauerstoffatoms entscheidend für die

Brønsted-Acidität dieser Katalysatoren ist. Wasserstoff-Deutierungs-Austauschreaktionen sowie Dehydrierungen und Cracken von n-Alkanen an Brønsted-aciden Zeolithkatalysatoren zeigen, daß vor allem pentakoordinierte Carbokationen (Carbonium-Ionen) die entscheidenden Intermediate in monomolekularen Umwandlungen von Alkanen sind^[212].

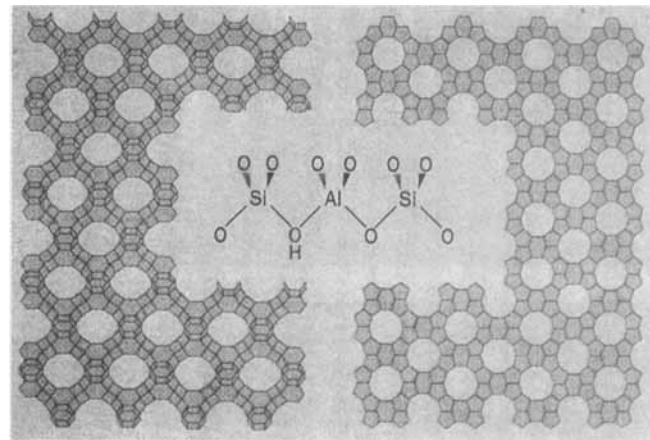


Abb. 24. Die Acidität von Zeolithkatalysatoren resultiert aus verbrückenden Hydroxygruppen (siehe Formel im Zentrum). Zeolith-Y, der die gleiche Gerüststruktur hat wie das Mineral Faujasit (links) und ZSM-5 (rechts) sind strukturell verschieden, können aber mit gleicher Zusammensetzung synthetisiert werden. Sogar mit exakt derselben Zahl aktiver Zentren (Brønsted-aciden Zentren wie in Abb. 23) zeigen sie unterschiedliche katalytische Aktivitäten. Dies hängt damit zusammen, daß die verbrückenden Sauerstoffatome in ihrem Gerüst unterschiedliche Protonenaffinitäten aufweisen (siehe Text und Lit. [191, 192]).

Die breite Vielfalt der Molekularsieb-Festkörper, die auf einfache Weise mit Brønsted-aciden Zentren ausgestattet werden können^[203, 213, 214], ermöglicht es, an der wichtigen Isomerisierung von Buten-1 zu 2-Methylpropen^[213, 215] lehrreiche Vergleiche der katalytischen Eigenschaften innerhalb einer Untergruppe von sauren Feststoffkatalysatoren von Aluminiumsilicaten bis hin zu MALPOs (siehe Abb. 25) anzustellen (es existieren wichtige Gründe, die wieder mit dem Stichwort „saubere Technologie“ zusammenhängen, weshalb die Suche nach Katalysatoren für diese Reaktion von so großer Bedeutung ist; siehe auch Lit.^[216]).

Die Gerüststruktur dieser Molekularsiebe ist bemerkenswert flexibel: Obwohl die Festkörper erst bei sehr hohen Temperaturen kollabieren, zittern sie wie ein Gelee – dies wurde durch ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie und Moleküldynamik-Simulationen^[16, 51] (Abb. 26) bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs festgestellt. Wir verglichen die Mobilität und die Bindungsenergie aller vier Isomere von Buten (Abb. 27) in ZSM-5 und Theta-1, einem von der British Petroleum Company entdeckten^[217] Zeolithkatalysator, mit Hilfe einer Kombination von Monte-Carlo- und Moleküldynamik-Rechnungen^[195]. Dabei stellten wir fest, daß es für 2-Methylpropen sehr viel einfacher als für die drei anderen Isomere ist, aus diesen beiden Katalysatoren „zu entkommen“. Wenn wir räumliche Überlegungen mit einbeziehen, so erwarteten wir unerwünschte Nebenprodukte, z.B. Dimere, die sich in den größeren Hohlräumen bilden sollten, wo die Kanäle aufeinander treffen. Daher sagten wir voraus, daß Theta-1 für die Isomerisierung von Buten-1 zu 2-

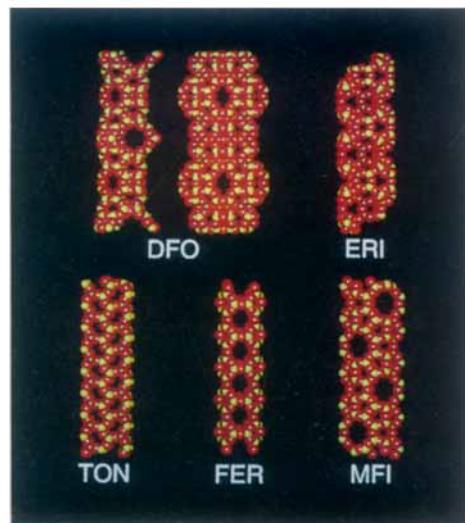
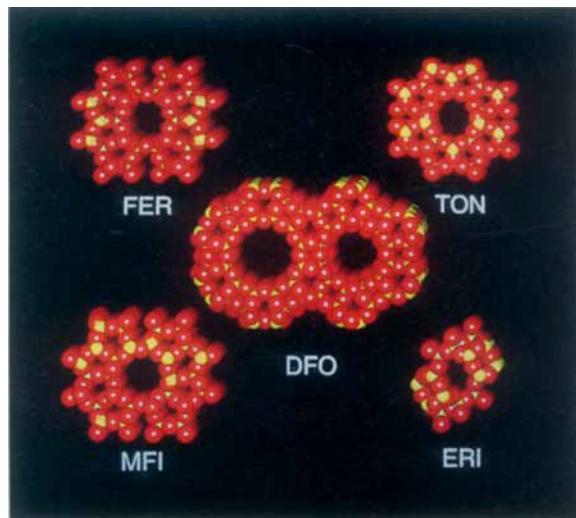


Abb. 25. Grundriß (oben) und Aufiß (unten) fünf unterschiedlicher Arten von formselektiven Molekularsieb-Festkörpern, die saure Feststoffkatalysatoren für die Gerüstisomerisierung von Buten-1 sind. FER = H^+ -Ferrierit, TON = H^+ -Theta-1 (Theta-one), MFI = H^+ -ZSM-5 (Mobil five), ERI = H^+ -Erionit, DFO \equiv DAF-1 = H^+ -Davy-Faraday 1 (DAF-1 hat zwei Porenarten [206]).

Methylpropen (Abb. 28) geeigneter sein würde als ZSM-5. Unsere Vorhersage erwies sich als zutreffend^[213], und sie gilt auch für Ferrierit. Wir wissen heute^[218], daß die Firma Shell H^+ -

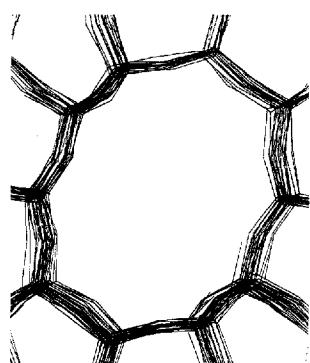


Abb. 26. Überlagerte Momentaufnahmen aus einer Moleküldynamik-Simulation des Silicatgerüsts, die die Flexibilität der Struktur zeigen [217].

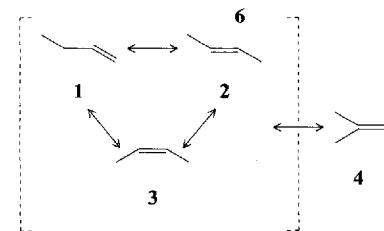


Abb. 27. Die vier Isomere von Buten. Buten-1 **1** ist in ausreichenden Mengen aus dem katalytischen Öl-Cracking verfügbar. 2-Methylpropen **4** ist das erwünschte Produkt, da es durch einen anderen sauren Feststoffkatalysator zu MTBE umgewandelt werden kann, einem Ersatzstoff für die bleihaltigen Bestandteile von Benzin.

Ferrierit und die Firmen BP und Mobil H^+ -Theta-1 als Grundlage ihrer Pilotanlagen zur Produktion von 2-Methylpropen im Großmaßstab als Vorläufer für die Produktion von MTBE verwenden, der die Oktanzahlen von Benzin steigert und so die Notwendigkeit von umweltschädlichen bleihaltigen Additiven verringert.

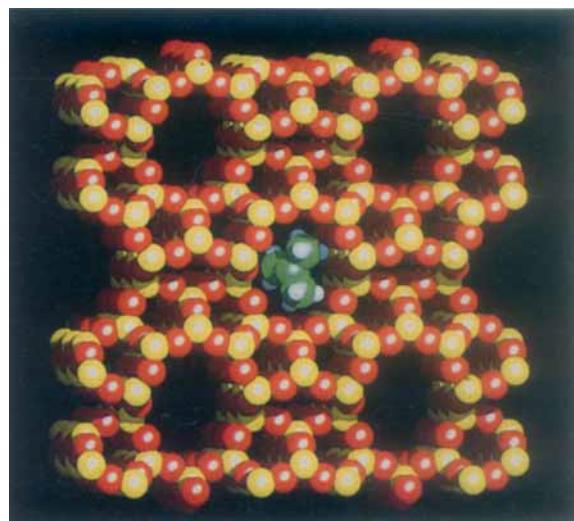


Abb. 28. Eine automatisierte Kombination von Energieminimierungs- sowie Monte-Carlo- und Moleküldynamik-Rechnungen [195] ermöglicht die Vorhersage, daß Theta-1 und andere ähnliche Molekularsiebe mit Porenstrukturen ohne Schnittpunkte, beispielsweise Ferrierit, für die Isomerisierung von Buten-1 zu 2-Methylpropen bessere Katalysatoren sind als ZSM-5, dessen Poren sich schneiden. Ein 2-Methylpropen-Molekül, das hier in einer Pore von Theta-1 dargestellt ist, ist weniger stark gebunden und diffundiert leichter aus dem Katalysator heraus als jedes der drei anderen Isomere [33] (siehe auch Abb. 27).

Bereits weniger aufwendige Rechnungen und Simulationen reichen aus, um zu zeigen, daß H^+ -Mordenit der Katalysator der Wahl ist, wenn man einen neuen sauren Feststoffkatalysator für die Bildung von 2,6-Diisopropylnaphthalin (aus Naphthalin und Propen) konzipieren will, einer wertvollen Vorstufe für zahlreiche Polymere. Dies wird in den Arbeiten von Cusumano et al.^[219] sehr elegant demonstriert (siehe Abb. 29).

Die Strategie, einen optimalen Katalysator aus einer bereits vorhandenen Gruppe potentieller Molekularsiebe, uniformer heterogener Katalysatoren auszuwählen oder auch – zuerst am Computer, dann im Labor! – einen vollkommen neuen zu schaffen^[220], wird sehr wahrscheinlich in der nahen Zukunft an Be-

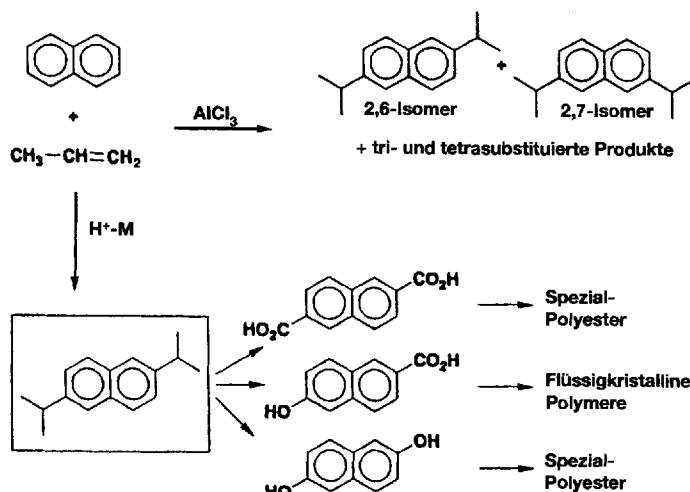


Abb. 29. Wenn Naphthalin in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid als Katalysator durch Propen alkyliert wird, so entsteht eine Mischung aus 2,6- und 2,7-Diisopropylnaphthalin sowie zahlreicher tri- und tetrasubstituierter Naphthaline. Cusumano [219] zeigte, daß bei Verwendung von Mordenit als saurem Katalysator praktisch ausschließlich das 2,6-Diisopropyllderivat gebildet wird, was die Formselektivität dieses Katalysators beweist.

deutung gewinnen. Wie immer wird der präparative Chemiker, nun mit Vorschlägen aus Simulationen und Berechnungen bombardiert, Ruhm ernten. „Die gute Nachricht“ für die Schöpfer neuer Feststoffkatalysatoren ebenso wie für die Enzym-Designer „is that proper placement of appropriate groups in the right environment seems to be enough“^[165]. Wenn wir optimistisch sind, können wir uns schon jetzt auf den Tag freuen, an welchem dieses Maß an Vorabkontrolle, das für maßgeschneiderte Katalysatoren vonnöten ist, wie zum Beispiel für die wasserlöslichen, homogenen, die heute für Hydrierungen und Hydroformylierungen kommerziell eingesetzt werden^[221], auch für heterogene Molekularsiebkatalysatoren erreichbar sein wird. Wie Kirill Zamaraev und ich jüngst schrieben^[4], gibt es in dieser Hinsicht tatsächlich bereits industrielle Erfolge.

Es gibt eindeutige Anzeichen dafür, daß sehr viele neue mikroporöse Festkörper^[220] – wie das Molekularsieb Cobaltphos-

phat^[222] oder die großporigen MCM-Strukturen, die vor kurzem von Beck et al.^[223] und Stucky et al.^[224] hergestellt (siehe Abb. 30) und bereits so einfallsreich von van Bekkum et al.^[225] eingesetzt wurden – in naher Zukunft für neue Wendepunkte sorgen werden.

Um mein Nachsinnen hier in Frankreich zu beenden, möchte ich eine Empfindung ausdrücken, der wohl jeder von uns zustimmen kann, daß nämlich feste und stabile Fundamente für das Wachstum der heterogenen Katalyse gelegt sind. Es gibt nur eine Richtung, in der es jetzt weitergehen kann (siehe Abb. 31): Aufwärts!



Abb. 31. Eine Postkarte, die den Eiffelturm im Bau zeigt. Copyright: Collection Viollet, 1988 (Editions Gerndre, 65 Boulevard Massena, F-75013 Paris).

Allen meinen Kollegen an der Royal Institution sowie meinen Kooperationspartnern in anderen Laboratorien danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihren Enthusiasmus. Fast alle Arbeiten, die mit meinem Namen zitiert sind, wurden vom britischen Science and Engineering Research Council gefördert.

Eingegangen am 22. Dezember 1993 [A44]

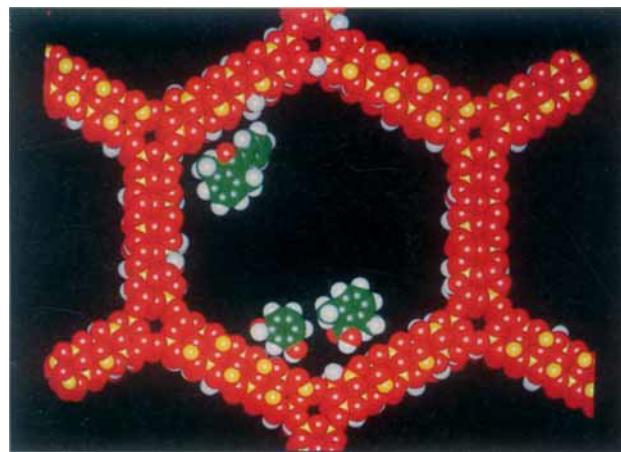
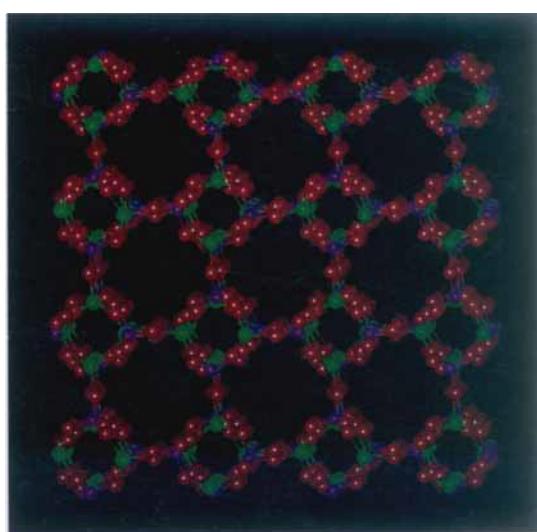


Abb. 30. Links: Graphische Darstellung der Vorgehensweise, mit der van Bekkum et al. [225] Formselektivität in organische Prozesse wie die Fries-Reaktion einführen, wobei sie neuartige, großporige (Durchmesser 20 bis 50 Å), mikrokristalline Siliciumdioxid-Festkörper [222, 223] einsetzen. Diese hexagonale Pore mit einem Durchmesser von 31 Å beherbergt eine Reihe von funktionalisierten Arenen, die zu Beginn teilweise über freie Si-OH-Gruppen an den Wänden der Pore verankert sind (2,6-Dimethylbenzoësäure und Resorcin, die durch eine Fries-Reaktion ein Benzophenon-Derivat ergeben). Rechts: DAF-2 (Davy-Faraday 2) ist ein neu konzipiertes Molekularsieb, in welchem Cobalt (grün) und Phosphor (purpur) im Verhältnis 1:1 die tetraedrisch gebundenen Ionen des Gerüsts sind (rot: Sauerstoff) [222].



- [1] Betrachten wir beispielsweise, wie unser Verständnis von der Arbeitsweise biologischer Katalysatoren durch zwei scheinbar triviale Entdeckungen revolutioniert wurde. Die erste war, daß Enzyme kristallisiert werden können (durch die amerikanischen Biochemiker J. B. Sumner im Jahre 1926 und J. H. Northrup im Jahre 1931), die zweite (im Jahre 1934 durch Dorothy Crowfoot, wie sie damals hieß, und J. D. Bernal in England), daß Kristalle von Enzymen (speziell Pepsin) eine verschwenderische Fülle von scharfen Röntgenbeugungsflecken erzeugten. Diese Entdeckungen bedeuteten, daß die bis dahin populäre Ansicht nicht mehr aufrecht erhalten werden konnte, daß Enzyme eine Mischung gewundener Makromoleküle variabler Länge seien, die sich spaghettiartig zu Knäueln von kolloidalen Dimensionen verknöten. Diese beiden Phänomene zeigten vielmehr, daß die Enzymmoleküle, gleich wie kompliziert sie sein möchten, eine wohldefinierte Struktur aufweisen, ansonsten könnten sie sich nicht zu einem Kristall zusammenlagern. Weiter gaben die Beugungsflecken den entscheidenden Hinweis darauf, daß die Struktur und damit das aktive Zentrum und die Arbeitsweise eines Enzyms aus Röntgenstrukturanalysen zugänglich sein sollten, was später auf brillante Weise ausgenutzt wurde. Oder betrachten wir die einfachen Phasenumwandlungen, die den bescheidenen Blasen- und Nebelkammern zugrunde liegen, und die absolut bahnbrechende Rolle, die diese in der Teilchenphysik und der Physik der kosmischen Strahlen spielten.
- [2] Die Intensität und Art dieses kommerziellen Drucks ändert sich im Laufe der Zeit. In einer Phase mag der Zwang, Schwefelsäure oder Ammoniak zu produzieren, den Erfindergeist oder die Innovation in eine bestimmte Richtung stimulieren. In anderen Phasen führt uns die Produktion von Kraftstoffen, Düngern, Lebensmitteln, Stoffen oder Pharmazeutika zu neuen und bis dahin unerforschten Ufern. Heutzutage spielen Umweltgesichtspunkte eine sehr große Rolle, und es gibt daher einen steigenden Bedarf an besseren Katalysatoren, um eine sauberere Welt zu schaffen [3, 4].
- [3] L. E. Manzer, *Chem. Sustainable Dev.* **1993**, 1, 147.
- [4] J. M. Thomas, K. I. Zamaraev, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 308.
- [5] In den ersten etwa dreißig Jahren der Nach-Phlogiston-Ära wurde eine Reihe von Beispielen sowohl homogener als auch heterogener katalytischer Reaktionen entdeckt oder von neuem untersucht. Unter anderem wurde der Mechanismus für die Produktion von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren 1806 von Clément und Desormes aufgeklärt, und Kirchhoff gelang 1814 die Konversion von Stärke zu Zucker durch verdünnte Säure. Niederländische Chemiker hatten die Dehydratisierung von Alkohol zu Ethen bereits im Jahre 1796 studiert, und Thénards detaillierte Untersuchung der Zersetzung von Ammoniak mit fünf erhitzen Metallen wurde 1813 veröffentlicht. Von den Metallen, die er untersuchte, erwies sich Eisen als effizientestes und Platin als inaktivstes. Es dauerte bis etwa 1910, bevor (durch Forscher der BASF) festgestellt wurde, daß Eisen auch der effizienteste Katalysator für die Ammoniaksynthese ist.
- [6] Die Nachricht von Döbereiners Entdeckung erreichte England durch den französischen Mathematiker und Physiker Hachette, der an Michael Faraday schrieb. Faradays Notizen, die in der Royal Institution aufbewahrt werden, enthalten einen Eintrag vom 27. September 1823, der beweist, daß er Döbereiners Entdeckung verifizierte. Faraday zeigte mit der ihm eigenen Gründlichkeit [8], daß Luft für das Glühen des Platins notwendig war und bewies, daß das Pulver Wasserstoff aufnehmen konnte.
- [7] P. Collins, *Ambix* **1976**, 23, 96.
- [8] J. M. Thomas, *Michael Faraday and The Royal Institution: The Genius of Man and Place*, Adam Hilger, Bristol, **1991**.
- [9] W. Prandtl, Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts, Verlag Chemie, Weinheim, **1956**, S. 49.
- [10] Als er von dem Eigentümer der Zeche Wallsend gedrängt wurde, ein Patent auf die von ihm erfundene Sicherheits-Grubenlampe anzumelden, das ihm ein großes Einkommen eingebracht hätte, erwiderte Humphry Davy: „My good friend, I never thought of such a thing; my sole object was to serve the cause of humanity; and if I have succeeded, I am amply rewarded in the gratifying reflection of having done so...“
- [11] J. Schiff, *Unveröffentlichte chemische Dokumente aus dem Goethe- und Schiller-Archiv in Weimar* (*Chem. Zg.* **1923**, 47, 385).
- [12] Anmerkung der Redaktion: Über Fritz Haber ist gerade die erste umfassende Biographie erschienen: D. Stoltzenberg, *Fritz Haber*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [13] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 381.
- [14] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1673.
- [15] J. M. Thomas, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 1079.
- [16] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1990**, 333, 173.
- [17] *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis* (Hrsg.: J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- [18] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1995**, im Druck.
- [19] R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals*, Academic Press, London, **1978**.
- [20] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, J. Wiley, New York, **1974**.
- [21] J. A. Rabo, *Actes Congr. Int. Catal. 2nd*, 1960, **1961**, 2055.
- [22] P. B. Weisz, *Proc. Int. Congr. Catal. 7th*, Tokyo, **1980**, 1.
- [23] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Nature* **1984**, 309, 589.
- [24] E. G. Derouane in *Intercalation Chemistry* (Hrsg.: A. J. Jacobsen, M. S. Whittingham), Academic Press, New York, **1982**, Kap. 1.
- [25] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 19, 99.
- [26] W. Kaminsky, K. Külp, F. R. W. P. Wild, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 97, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.
- [27] E. Katchalski-Katzir, *Trends Biotechnol.* **1993**, 11, 471.
- [28] R. A. Wisdom, P. Dunnill, M. D. Lilly, A. Macrae, *Enzyme Microb. Technol.* **1984**, 6, 443.
- [29] R. Noyori in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5 (Hrsg.: R. Scheffold), Springer, Heidelberg, **1989**, S. 1.
- [30] a) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 9 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 389; b) J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. Usselman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, 261, 1404; c) aktuelle Übersicht: *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**.
- [31] G. K. Boreskov, SU-B 826 791, **1981**.
- [32] G. K. Boreskov, E. A. Levitskii, Z. R. Ismagilov, *Zh. Khin. O-va in D. I. Mendeleva* **1984**, 29, 379.
- [33] J. M. Thomas, *Sci. Am.* **1992**, 266 (Nr. 4), 118; *Spektrum Wissensch.* **1992**, Nr. 6, S. 88.
- [34] R. Spence beendete seine außerordentliche Karriere in Großbritannien als Direktor des Instituts für Atomenergiesforschung in Harwell.
- [35] Schwab hatte ein Auge für wesentliche Entwicklungen. Er entdeckte L. H. Germers wichtige Arbeit über die Beugung niederenergetischer Elektronen an einem Nickelkristall, der Wasserstoff ausgesetzt war (*Z. Phys.* **1929**), und er berichtete über die Arbeit seines Landsmannes E. Rupp am gleichen System (*Z. Elektrochem.* **1929**).
- [36] Um die Tatsachen ins rechte Licht zu rücken, ist es angebracht, sich in Erinnerung zu rufen, daß Theorie und Experiment in bestimmten Bereichen der Astronomie und der Astrophysik nach neueren Ergebnissen bis auf elf signifikante Stellen übereinstimmen. Keine Theorie der chemischen Kinetik oder der Katalyse kann sich einer derartigen Übereinstimmung mit dem Experiment rühmen.
- [37] An diese Wahrheiten müssen heutige Neulinge in der Katalyse beständig erinnert werden.
- [38] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471.
- [39] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. Sect. A* **1965**, 140, 1133; P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. Sect. B* **1964**, 136, 864.
- [40] R. Nesper, K. Vogel, P. E. Blöchl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 786; *Angew. chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 701.
- [41] J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* **1982**, 8, 11.
- [42] J. M. Thomas, *Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century* (Hrsg.: M. H. Chisholm) (ACS Monogr. **1983**, 21).
- [43] P. L. Gai-Boyes, J. M. Thomas („Nanostructure and Chemistry of High Temperature Superconducting Ceramics“) in *Advances in Superconducting Ceramics* (Hrsg.: C. P. Poole), Gordon and Breach, New York, **1992**.
- [44] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [45] R. H. Williams, J. M. Thomas, M. Barber, N. Alford, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 17, 142. Dies war die erste experimentelle Bestimmung einer Oberflächenbandstruktur eines Festkörpers (Molybdänsulfid) aus der Winkelauflösung der UV-stimulierten Photoemission.
- [46] M. Barber, J. M. Thomas, E. L. Evans, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 18, 423. Diese Arbeit wies die Bindung von Sauerstoff in Submonolagen-Mengen nach und fand Haftkoeffizienten von ca. 10^{-15} für den aufstrebenden Sauerstoff.
- [47] J. M. Thomas, E. L. Evans, M. Barber, P. Swift, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1875.
- [48] M. W. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 15, 451.
- [49] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [50] C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1992**, 341, 255; R. A. van Santen, *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 2001.
- [51] *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites* (Hrsg.: C. R. A. Catlow), Academic Press, London, **1992**.
- [52] *New Methods of Modelling Processes Within Solids and their Surfaces* (Hrsg.: C. R. A. Catlow, A. M. Stoneham, J. M. Thomas), Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [53] K. Tamaru, *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London, **1978**.
- [54] C. Sampson, S. Vasudevan, J. M. Thomas, C. J. Wright, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1982**, 90, 1215.
- [55] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, A. K. Nowak, *Nature* **1985**, 318, 611.
- [56] A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1557.
- [57] J. H. Sinfelt, G. D. Meitzner, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 1.

- [58] *X-ray Absorption* (Hrsg.: D. C. Koningsberger, R. Prins), Wiley, New York, 1987.
- [59] J. W. Couves, J. M. Thomas, R. H. Jones, B. J. Smith, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 181.
- [60] E. Dooryhee, J. M. Thomas, G. N. Greaves, C. R. A. Catlow, R. P. Townsend, A. T. Still, S. W. Carr, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **1990**, 89.
- [61] J. W. Couves, J. M. Thomas, G. N. Greaves, R. H. Jones, D. Waller, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, *Nature* **1991**, 354, 465.
- [62] J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Catal. Lett.* **1993**, 20, 337.
- [63] G. Sankar, P. A. Wright, S. Natarajan, J. M. Thomas, G. N. Greaves, A. J. Dent, B. R. Dobson, C. A. Ramsdale, R. H. Jones, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9550.
- [64] B. S. Clausen, L. Gräbke, G. Steffensen, H. Topsøe, *HASYLAB Annu. Rep.* **1991**, 495.
- [65] B. S. Clausen, L. Gräbke, G. Steffensen, P. L. Hausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1993**, 20, 23.
- [66] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, 1992.
- [67] J. Haase, A. M. Bradshaw in *Synchrotron Radiation Research*, Vol. 2 (Hrsg.: R. Z. Bachrach), Plenum, New York, 1992, S. 55.
- [68] J. M. Thomas, J. Klinowski, *Adv. Catal.* **1985**, 33, 199.
- [69] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, 1987.
- [70] E. R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 1, 195.
- [71] N. Al-Sarraf, J. T. Stuckless, C. E. Wartnaby, D. A. King, *Surf. Sci.* **1993**, 283, 427.
- [72] P. J. Maddox, J. Stahurski, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1988**, 1, 191.
- [73] I. J. Pickering, P. J. Maddox, J. M. Thomas, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 808.
- [74] Diese und andere verwandte Techniken werden in der bewundernswerten Monographie von Niemantsverdijt [44] voneinander abgegrenzt.
- [75] J. M. Thomas, J. Chen, A. R. George, *Chem. Br.* **1992**, 991.
- [76] In der industriellen Praxis bestehen Zeolithkatalysatoren sehr häufig aus zusammengesetzten Teileinheiten, wobei der eigentliche Zeolith in einer Matrix aus amorphem Siliciumdioxid (oder Siliciumaluminiumoxid) eingebettet ist. Dieser Verbund kann jedoch als zwei sich gegenseitig durchdringende Kontinua behandelt werden (siehe P. G. Smirniotis, E. Reichertstein, *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48, 585), die ein uniformes Ganzes bilden.
- [77] Für die Methanolsynthese aus H_2 und CO oder aus Mischungen von H_2 , CO und CO_2 ist es beispielsweise üblich, die Geschwindigkeit der Methanolbildung in Langmuir-Hinselwood-Form auszudrücken (siehe A. Cateron und A. N. Hayhurst, *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 209). Die Geschwindigkeit r_M der Methanolsynthese aus H_2 und CO hat die Form:

$$r_M = \frac{k_f K_{CO} K_{CH}^2 K_{CO} p_{CO} p_{H_2}^2}{1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO} K_{CH}^{3/2} K_{CO} p_{CO} p_{H_2}^{3/2}}$$

Die Geschwindigkeit der Methanolsynthese aus H_2 , CO und CO_2 hat die Form:

$$r_M = \frac{k_f K_{CO_2} K_H K_{HCO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^2}{1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CO_2} K_H^{1/2} K_{HCO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{CO_2} p_{CO}}{K'_{CO} p_{CO}}}$$

- [78] W. J. Thomas in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwells, Oxford, 1992, 251.
- [79] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London, 1967.
- [80] G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1980.
- [81] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1219.
- [82] P. Gray, S. K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon, Oxford, 1990.
- [83] Vorstellungen von Katalysatorinhibitoren und -giften finden sich, entweder explizit oder implizit, schon in den Arbeiten von Henry und Faraday in England, hundert Jahre vor Taylor.
- [84] J. M. Thomas, *Adv. Catal.* **1969**, 19, 293.
- [85] P. Mars, P. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* **1954**, 3, 41.
- [86] I. J. Pickering, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3067.
- [87] P. A. Wright, S. Natarajan, J. M. Thomas, P. L. Gai-Boyes, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1053.
- [88] M. Boudart, *Adv. Catal.* **1969**, 19, 153.
- [89] G. C. Bond, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 490.
- [90] Die Metallkatalysatoren, die in diesen Reaktionen verwendet werden, sind besonders empfänglich für Vergiftung; weitere Details siehe in J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysis*, Wiley, New York, 1986.
- [91] Der Effekt von Katalysatorgiften auf die Metallkatalysatoren ist bei diesen Reaktionen verhältnismäßig gering.
- [92] S. Berkman, J. C. Morrell, S. Egloff, *Catalysis: Inorganic and Organic*, Reinhold, New York, 1940. Dieses Buch enthält eine ausführliche Diskussion von

- Boeskens „spaltender Wirkung“ (siehe *Trans. Faraday Soc.* **1928**, 24, 611) sowie der „räumlichen Faktoren“ von Biltz (siehe *Raumchemie der festen Stoffe*, Voss, Leipzig, 1934) und der zahlreichen anderen Ideen, die heute entweder völlig verkümmert oder bereits beerdigt sind.
- [93] Diese Abbildung beruht auf einer Zeichnung aus *Kinetics of Heterogeneous Catalysis Reactions* (Hrsg.: M. Boudart, G. Djega-Mariadassou), Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, USA, 1984.
- [94] a) F. Solymosi, *Int. Congr. Catal. 8th. Vol. VI*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 101; b) S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 170.
- [95] K. C. Taylor in *Catalysis and Automotive Pollution Control* (Hrsg.: A. Crucq, A. Fressnet), Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [96] M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2268.
- [97] A. Howie in *Characterization of Catalysts* (Hrsg.: J. M. Thomas, R. M. Lambert), Wiley, Chichester, 1981, S. 89.
- [98] P. L. Gai-Boyes, *Catal. Rev. Sci. Engl.* **1992**, 34.
- [99] Siehe Lit. [44], dort besonders Kapitel 6.
- [100] 1956 beobachteten japanische Forscher bei der Hydrierung von Oximen und Oxazolonen unter Verwendung von Palladium auf Naturseide als Trägermaterial optische Ausbeuten von ca. 36 Prozent. Anfang der achtziger Jahre zeigten Sachtler und Izumi (siehe *Adv. Catal.* **1983**, 32, 215), daß Raney-Nickel-Katalysatoren Methylacetacetat glatt zu Methyl-3-hydroxybutyrat hydrieren können, wenn sie zuvor durch korrosive Chemisorption von (R,R)-Weinsäure modifiziert wurden:
- $$CH_3COCH_2COOCH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2COOCH_3$$
- Amerikanische Forscher hydrierten 2-Methylpyridin zu optisch aktivem 2-Methylpiperidin, wobei sie einen auf ähnliche Weise durch ein chirales Weinäurederivat modifizierten Katalysator verwendeten. Forscher am Zelinskii-Institut in Moskau zeigten, daß auch metallisches Kupfer, Cobalt und Palladium gute Katalysatoren für eine Reihe von enantioselektiven Hydrierungen sind, wenn sie zuvor durch chirale Aminosäuren modifiziert wurden.
- [101] P. B. Wells, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 87, 1.
- [102] Y. Orito, S. Imai, S. Niva, *Nippon Kagaku Kaishi* **1982**, 137.
- [103] R. R. Chianelli, T. A. Pecararo, *J. Catal.* **1981**, 67, 430.
- [104] N. Y. Topsøe, *EUROPACAT-1*, Keynote Lecture, Montpellier, 1993.
- [105] J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1992**, 13, 1.
- [106] F. S. Stone in *Chemistry of the Solid State* (Hrsg.: W. E. Garner), Butterworths, London, 1955, Kap. 10.
- [107] Lit. [18] Kap. 5.
- [108] D. D. Eley, *Catalysis and the Chemical Bond*, Univ. Notre Dame Press, USA, 1954.
- [109] E. K. Rideal, *Concepts in Catalysis*, Academic Press, London, 1968.
- [110] *Nature of the Surface Chemical Bond* (Hrsg.: G. Ertl, T. N. Rhodin), North Holland, Amsterdam, 1979.
- [111] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: Structures of Extended Systems*, VCH, New York, 1988.
- [112] R. A. van Santen, *Theoretical Heterogeneous Catalysis*, World, Singapur, 1993.
- [113] E. Shustorovich, R. C. Baetzold, *Science* **1985**, 227, 876.
- [114] H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 113.
- [115] M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 314.
- [116] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2239.
- [117] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8054.
- [118] M. Schiavello, *Photocatalysis and Environment*, Reidel, Dordrecht, 1989.
- [119] J. C. D'Oliverce, G. Al-Sayyed, P. Pichat, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 990.
- [120] H. Hidaka, H. Kubota, M. Grätzel, E. Pilizzetti, N. Serpone, *J. Photochem.* **1986**, 35, 216.
- [121] J. Cunningham, S. Srijarni, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, 58, 361.
- [122] K. Chandrasekaran, J. K. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, 80, 1163.
- [123] C. K. Grätzel, M. Jirousek, M. Grätzel, *J. Mol. Catal.* **1990**, 60, 375.
- [124] A. Chimseddine, H. P. Boehm, *J. Mol. Catal.* **1990**, 60, 295.
- [125] R. Künneth, C. Feldmer, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1039.
- [126] *Potential Applications of Concentrated Solar Photons* (Hrsg.: A. J. Bard), National Academy Press, Washington, USA, 1991.
- [127] J. M. Lehn, *Int. Congr. Catal. 8th Vol. I*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 110.
- [128] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- [129] J. M. Nedeljkovic, M. T. Nenadovic, O. I. Micic, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 12.
- [130] H. Weller, V. Koch, M. Gutierrez, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 649; neuerer Aufsatz: H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41.
- [131] V. N. Parmon, Z. R. Iamgilkov, M. H. Kenzhentsev in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwells, Oxford, 1992, S. 337.
- [132] V. N. Parmon, K. I. Zamaraev in *Photochemical Energy Conversion* (Hrsg.: J. R. Norris, D. Meisel), Elsevier, New York, 1989, S. 316.

- [133] V. N. Parmon, K. I. Zamaraev in *Photocatalysis: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: N. Serpone, E. Pilizzetti), Wiley, New York, 1989, S. 565.
- [134] Belousov erster Bericht über seine oszillierende Reaktion erschien erst 1958 oder 1959 in einer so obskuren Zeitschrift, daß er keine Aufmerksamkeit erregte bis Žabotinskij sich detailliert mit ihr beschäftigte. In seiner ersten Arbeit wurde über eine Reihe von bedeutenden theoretischen Fortschritten berichtet: A. M. Žabotinskij, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1964**, 157, 392.
- [135] H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, *Chem. Ing. Tech.* **1972**, 44, 445.
- [136] E. Wicke, H. Beusch, P. Fieguth, *ACS Symp. Ser.* **1972**, 109, 615.
- [137] F. Schüth, B. E. Henry, L. D. Schmidt, *Adv. Catal.* **1993**, 39, 51.
- [138] Y. S. Matros, *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 2097; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1235.
- [139] K. I. Zamaraev in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwells, Oxford, 1992.
- [140] L. L. Hegedus, C. C. Chang, D. J. McEwen, E. M. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, 19, 367.
- [141] G. Ertl, *Science* **1991**, 254, 1750; siehe auch Lit. [81].
- [142] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* **1979**, 28, 1.
- [143] Die Zustandsvariablen u_1 und u_2 werden aus den Reaktionsschritten in Abbildung 15 wie folgt bestimmt:
- $$du_1/dt = s(\text{CO})p_{\text{CO}} - k_d u_1 - k_r u_1 u_2$$
- $$du_2/dt = s(\text{O}_2)p_{\text{O}_2} - k_r u_1 u_2$$
- und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit R ist durch $R = k_r u_1 u_2$ gegeben, wobei k_r die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination an der Oberfläche bei einer bestimmten Temperatur ist; $s(\text{CO})$ und $s(\text{O}_2)$ sind die Haftkoeffizienten für die Adsorption von CO und O₂ (auf die Auftreffraten aus der Gasphase normiert, die aus den Partialdrücken p_{CO} und p_{O_2} bestimmt wurden). k_d ist die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption von CO.
- [144] M. Eiswirth, P. Möller, K. Matzl, R. Imbihl, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 510.
- [145] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 1086.
- [146] G. M. Schwab, *Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik*, Springer, Berlin, 1931, besonders S. 227ff.
- [147] Biologen und insbesondere Biochemiker bezeichnen mit dem Wort *Substrat* die Spezies, die an ein Enzym gebunden ist und von ihm umgewandelt wird. Für Physiker und Physikchemiker, ist ein *Substrat* (oder *Substratum*) allgemein eine Unterlage, auf der ein Katalysator (oder ein anderes Material) aufgebracht ist. Um Verwirrung zu vermeiden und uns an die Konventionen zu halten, werden wir in unserer Diskussion der Biokatalyse das Wort *Substrat* schrittweise in dem von Biochemikern benutzten Sinn verwenden.
- [148] Eine auf 3.5 Å aufgelöste Struktur eines vollständigen Anti-Hundelymphom-Antikörpers, in der alle Teile des verzerrten Y-förmigen Moleküls mit zwei Armen (den sogenannten Fab-Fragmenten) im Kristall lokalisiert und in der Karte der Elektronendichte sichtbar sind, wurde vor kurzem von L. J. Harris, S. B. Larson, K. W. Hasel, J. Day, A. Greenwood und A. McPherson veröffentlicht (*Nature* **1992**, 360, 369). In den letzten fünf Jahren wurden zahlreiche Fab-Strukturen kristallographisch bestimmt, siehe z.B. Lit. [149–153].
- [149] R. C. Stansfield, T. M. Fieser, R. A. Lerner, I. A. Wilson, *Science* **1990**, 248, 712.
- [150] A. G. Amit, R. A. Marvizza, S. E. V. Phillips, R. J. Poljak, *Science* **1986**, 233, 747.
- [151] A. T. Brunger, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1991**, 47, 195.
- [152] E. A. Padlan, E. W. Silverton, S. Sheriff, G. H. Cohen, S. J. Smith-Gill, D. R. Davies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 5938.
- [153] C. Clothia, A. M. Lesk, E. Gherardi, I. M. Tomlinson, G. Walter, J. D. Marks, M. B. Llewellyn, G. Winter, *J. Mol. Biol.* **1992**, 227, 799.
- [154] M. F. Perutz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1992**, 93, 1.
- [155] L. Pauling, *Nature* **1948**, 161, 707.
- [156] C. C. F. Blake, D. F. Koenig, G. A. Mair, A. C. T. North, D. C. Phillips, V. R. Sarma, *Nature* **1965**, 206, 757.
- [157] M. F. Perutz, *Proc. Soc. London B* **1966**, 167, 448.
- [158] J. B. S. Haldane, *Enzymes*, Longmans Green, London, 1930, S. 18.
- [159] D. C. Phillips, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, 57, 484.
- [160] B. Baird, Y. Zheng, D. Holowka, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 428.
- [161] Siehe beispielsweise A. R. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2. Aufl., Freeman, New York, 1985.
- [162] P. G. Schultz, R. A. Lerner, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 391.
- [163] S. Altman, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 749; T. R. Cech, *ibid.* **1990**, 102, 745 bzw. **1990**, 29, 759.
- [164] A. J. Russell, A. K. Fersht, *Nature* **1987**, 328, 496.
- [165] J. R. Knowles, *Nature* **1991**, 350, 121.
- [166] Nach Knowles [165] ist diese Anordnung aus mehreren Gründen ausgezeichnet. Erstens passt das Substrat sehr exakt, der Abstand zwischen dem näheren Carboxylat-Sauerstoff und dem C1- oder C2-Atom des Substrats beträgt hier nur 2.8 bzw. 3.4 Å. Zweitens ist die Carboxylatgruppe zweizählig, woraus folgt, daß das Proton durch eine minimale Verschiebung der katalytischen Base sowohl von C1 von DHAP (von links nach rechts in Abb. 20) oder von C2 von GAP (von rechts nach links) entfernt werden kann. Drittens werden die stereoelektronischen Voraussetzungen für eine schnelle Enolisierung durch die Anordnung des aktiven Zentrums der Triosephosphat-Isomerase sehr gut erfüllt. Und schließlich wird die Tatsache ausgenutzt, daß ein *syn*-Orbital eines Carboxylat-Ions sehr viel basischer als ein *anti*-Orbital ist.
- [167] R. T. Raines, E. L. Sutton, D. R. Strauss, W. Gilbert, J. R. Knowles, *Biochemistry* **1986**, 25, 7142.
- [168] S. Lindskog, A. Liljas, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1993**, 3, (6), 915.
- [169] Carboanhydrase dient zur Hydratisierung von CO₂. Es wurde gezeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Funktionsweise die Dissoziation des Wassers ist, nicht die Entstehung der C-H-Bindung bei der Bildung von HCO₃⁻. In der Carboanhydrase werden zweihundertneunundfünfzig Aminosäuren benötigt, um diesen Prozeß zu inszenieren.
- [170] J. F. Krebs, F. Rana, R. A. Dluhy, C. A. Fierke, *Biochemistry* **1993**, 32, 4496.
- [171] Eine Bandenverschiebung von 2343.5 cm⁻¹ für gelöstes CO₂ auf 2340 cm⁻¹ deutete an [168], daß CO₂ in einer hydrophoben Umgebung ohne wesentliche Verzerrung gebunden wird. Es ist allgemein anerkannt [172], daß ein unsolvatisiertes CO₂-Molekül nur lose in einer hydrophoben Tasche gehalten und durch elektrostatische Kräfte des Zn²⁺-Ions und des reaktiven OH⁻-Ions ausgerichtet wird.
- [172] Z. Peng, K. M. Menz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2733.
- [173] Siehe das Sonderheft „Chemistry and Immunology“ der *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 389–453 (Augustheft).
- [174] a) V. T. D. Souza, K. Hanahusa, T. O'Leary, R. C. Gradewood, M. L. Bender, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1985**, 129, 727; siehe auch J. M. Thomas, *Nature* **1986**, 322, 500; b) über jüngste Erfolge auf dem Gebiet der Enzym-Mimetica wurde kurz zusammenfassend berichtet: A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 551.
- [175] ZSM-5 steht für Zeolite Socony Mobil, Number 5. Siehe W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2. Aufl., Butterworths, London, 1987.
- [176] Zeolite sind eine Gruppe von Aluminiumsilikat-Mineralen der allgemeinen Formel $M_{n_1}^{a_1} \cdot SiO_{2m} \cdot Al_{n_2}O_{2n} \cdot xH_2O$. Dabei stellt M ein *a*-wertiges Kation dar und das Makroanion besteht aus eckenverknüpften SiO₄⁴⁻ und AlO₄⁵⁻-Tetraedern mit in den Mikroporen eingelagertem Wasser (oder anderen Molekülen).
- [177] M. A. Makarova, C. Williams, V. N. Romannikov, J. M. Thomas, K. I. Zamaraev, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 581.
- [178] C. Williams, M. A. Makarova, L. V. Malysheva, E. A. Paukshtis, K. I. Zamaraev, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 3473.
- [179] J. M. Thomas, K. I. Zamaraev, *Catal. Lett.*, im Druck.
- [180] Y. Xu, C. P. Grey, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, *Catal. Lett.* **1990**, 4, 251; siehe auch *NMR Techniques in Catalysis* (Hrsg.: A. T. Bell, A. Pines), M. Dekker, New York, 1994.
- [181] A. G. Stepanov, V. N. Romannikov, K. I. Zamaraev, *Catal. Lett.* **1992**, 13, 395.
- [182] A. G. Stepanov, K. I. Zamaraev, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1992**, 13, 407.
- [183] J. W. Couves, R. H. Jones, J. M. Thomas, B. J. Smith, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 181.
- [184] J. Chen, G. Sankar, J. M. Thomas, R. Xu, G. N. Greaves, D. Waller, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1373.
- [185] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, C. Otero Arcan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 2959.
- [186] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, A. K. Nowak, *Nature* **1985**, 318, 6047.
- [187] A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 137.
- [188] *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites* (Hrsg.: C. R. A. Catlow), Academic Press, London, 1992.
- [189] J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 1.
- [190] G. J. Kramer, R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2887.
- [191] G. J. Kramer, R. A. van Santen, C. A. Emeis, A. K. Nowak, *Nature* **1993**, 363, 529.
- [192] J. Sauer, *Nature* **1993**, 363, 493.
- [193] R. G. Bell, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 782.
- [194] J. D. Gale, C. R. A. Catlow, W. C. Mackrodt, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1992**, 1, 73.
- [195] C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, S. Brode, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 137.
- [196] P. A. Wright, S. Natarajan, J. M. Thomas, R. G. Bell, P. L. Gai-Boyes, R. H. Jones, J. Chen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1472.
- [197] J. M. Thomas in *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 3.
- [198] J. M. Thomas, *Int. Congr. Catal. 8th.*, Vol. I, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 31.
- [199] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 1955.
- [200] J. A. Rabo, R. J. Pellet, P. K. Coughlin, E. S. Shamshon in *Zeolites as Catalysts and Detergent Builders* (Hrsg.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 1.

- [201] H. van Bekkum, H. W. Kouwenhoven, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals* (Hrsg.: M. Guisnet), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 45.
- [202] *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves* (Hrsg.: D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich), Plenum, London, **1990**.
- [203] *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen) (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*).
- [204] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.
- [205] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [206] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 633.
- [207] J. Chen, J. M. Thomas, P. A. Wright, S. Natarajan, L. Marchese, S. Bradley, G. Sankar, C. R. A. Catlow, P. L. Gai-Boyes, R. P. Townsend, C. M. Lok, *J. Phys. Chem.* eingereicht.
- [208] J. Chen, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 603.
- [209] A. Corma, A. L. Agudo, V. Fornes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 942.
- [210] L. Marchese, J. Chen, P. A. Wright, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8109.
- [211] K.-P. Schröder, J. Sauer, M. Leslie, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 320.
- [212] J. A. Lercher, R. A. van Santen, H. Vinek, *Catal. Lett.* **1994**, im Druck; siehe auch S. T. Sie, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1881.
- [213] S. Natarajan, P. A. Wright, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1861.
- [214] Übersicht über Anwendungen in der Synthese: W. Hölderich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226.
- [215] H.-L. Zubowa, M. Richter, U. Roost, B. Parlitz, R. Fricke, *Catal. Lett.* **1993**, *19*, 67.
- [216] Abgesehen von den bereits angesprochenen Faktoren existiert ein dringender Bedarf an *tert*-Butylmethylether (MTBE), dem Ersatz für Bleiderivate im Kraftstoff. MTBE wird durch die katalysierte Addition von Methanol an 2-Methylpropen hergestellt; siehe beispielsweise G. J. Hutchings, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrell, *Catal. Today* **1992**, *15*, 23; C. M. Freeman, R. G. Bell, J. Sauer, J. M. Newsam, S. M. Levine, S. M. Tomlinson, J. Brickman in Lit. [188], S. 133.
- [217] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young, *Nature* **1985**, *312*, 533.
- [218] H. Mooiweer K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, P. Granvellet, EUROPACAT-1 Conf., Montpellier, Sept. **1993**.
- [219] J. A. Cusumano, *Chemtech* **1992**, *22*, 482.
- [220] A. R. George, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1993**, *104*, 6.
- [221] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- [222] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 639.
- [223] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [224] a) P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 696; b) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.
- [225] H. van Bekkum, persönliche Mitteilung.