

- [11] E. J. Corey, L. I. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 663–664.
- [12] **15**: 247 mg (0.9 mmol) des Diens **14** werden in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst und mit 10.5 mg (1.5 Mol-%) **8** versetzt. Man lässt bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt den Rückstand durch Chromatographie über Kieselgel 60 (Pentan/Diethylether 1:1). Man erhält 215 mg **15** (97 %): $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.44 (s, 1H; CH), 7.41 (s, 1H; CH), 6.39 (s, 1H; CH), 5.56 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 10 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 2 Hz, 1H; CH), 5.42 (br.d, $^3J(\text{H,H})$ = 10 Hz, 1H; CH), 5.34 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 4 Hz, 1H; CH), 2.61 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 5 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, 1H; CH), 2.44 (dddd, $^2J(\text{H,H})$ = 18 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1 Hz, 1H; CH_2), 2.23 (dddd, $^2J(\text{H,H})$ = 18 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 2 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2 Hz, 1H; CH_2), 2.11–1.99 (m, 2H; CH_2), 1.80 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 6 Hz, 1H; CH), 0.99 (s, 3H; CH_3), 0.98 (s, 3H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 174.6 (s), 143.7 (d), 139.6 (d), 137.7 (d), 124.7 (s), 122.6 (d), 108.4 (d), 72.1 (d), 39.5 (d), 36.4 (d), 36.1 (s), 29.6 (t), 27.9 (q), 27.1 (t), 22.1 (q).
- [13] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100–110.
- [14] Synthetisches **1**: $[\alpha]_D^{20}$ = +18.1 (c = 1.18 in CH_2Cl_2); natürliches **1**:^[1a] $[\alpha]_D^{20}$ = +17.8 (c = 1.18 in CH_2Cl_2).
- [15] M. L. Graziano, M. R. Iesce, *Synthesis* **1985**, 1151–1153.
- [16] J. R. Ferland, Y. Lefebvre, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 309–314.
- [17] Synthetisches **2**: $[\alpha]_D^{20}$ = +6.3 (c = 0.7 in CH_2Cl_2); natürliches **2**:^[1a] $[\alpha]_D^{20}$ = +6.3 (c = 0.9 in CH_2Cl_2).
- [18] Kristallgröße $0.40 \times 0.40 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), a = 8.194(1), b = 8.747(1), c = 10.251(1) Å, β = 112.81°, V = 677.3(1) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.296 g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}}$ = 148.4°, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, λ = 1.54178 Å, $9/2\theta$ -Scans, T = 223 K, 2813 Reflexe gemessen, 2525 unabhängige (R_{int} = 0.021), davon 2495 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], μ = 7.61 cm⁻¹, Absorptionskorrektur über ψ -Scan-Daten (min./max. Transmission 0.751/0.863), Strukturlösung durch Direkte Methoden, 175 verfeinerte Parameter, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert, R = 0.030, wR^2 = 0.085, max./min. Restelektronendichte 0.18/–0.13 e Å⁻³, Flack-Parameter –0.06(16). Verwendete Programme: Express, MolEN, SHELXS-97, SHELXL-97, SCHAKAL. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-150983“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] R. J. Kazlauskas, A. N. E. Weissfloch, A. T. Rappaport, L. A. Cuccia, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2656–2665.
- [20] B. C. M. Potts, D. J. Faulkner, M. S. de Carvalho, R. S. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5093–5100.

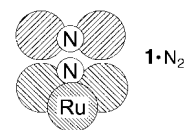
Der Ammoniakkatalysator der nächsten Generation: Barium-promotiertes Ruthenium auf oxidischen Trägern

Hubert Bielawa, Olaf Hinrichsen, Alexander Birkner und Martin Muhler*

Die Synthese von Ammoniak ist mit einem Bedarf von etwa 1 % der Weltenergieproduktion einer der größten Einzelenergieverbraucher der industrialisierten Welt. So ist die Suche nach neuen, effizienteren Verfahren eine der großen Aufgaben der chemischen Technik. Bereits in den frühen Untersuchungen von Mittasch, die schließlich zum kommerziellen, noch heute verwendeten mehrfach promotierten Eisenkatalysator führten, wurde Ruthenium als Aktivkomponente getestet.^[1] Dabei wies dieses neben Osmium und Eisen die größte katalytische Aktivität auf. Pionierarbeit auf dem Gebiet der Rutheniumkatalysatoren leistete die japanische Arbeitsgruppe von Aika, die in den vergangenen dreißig Jahren eine Vielzahl an Rutheniumkatalysatoren, insbesondere unter Variation der Promotoren und der Trägermaterialien, herstellte und in einem standardisierten Screening-Verfahren untersuchte.^[2]

Die Entwicklung der Rutheniumkatalysatoren führte schließlich in der Arbeitsgruppe um Tennison bei der British Petroleum zu einem Katalysator, der von kommerziellem Interesse ist. Dieser besteht aus Ruthenium auf einem durch eine spezielle Vorbehandlung stabilisierten Kohlenstoffträger (engl. High Surface Area Graphite, HSAG). Die hohe katalytische Aktivität wird durch eine Copromotierung mit Caesium und Barium erreicht.^[3] In der energieminierten Ammoniaksynthese der Firma Kellogg Brown & Root (engl. KBR Advanced Ammonia Process, KAAP) findet dieser Katalysator seine industrielle Anwendung. Seit 1998 sind mit einer Kapazität von je 1850 Tonnen Ammoniak pro Tag in Trinidad die zwei weltweit größten Ammoniak-Anlagen in Betrieb, die in einem Etagenofen sowohl den Eisenkatalysator (1. Festbett) als auch den Rutheniumkatalysator (2.–4. Festbett) enthalten.^[4] Der Einsatz des Kohlenstoff-geträgerten Rutheniumkatalysators ist jedoch nicht ganz unproblematisch. So ließ sich die Anfälligkeit des Trägers gegen Methanisierung durch die spezielle Vorbehandlung zwar drastisch senken, aber nicht vollständig beseitigen.^[5]

In jüngster Zeit konnte die Frage nach dem aktiven Zentrum in den Rutheniumkatalysatoren beantwortet werden. Arbeiten der dänischen Arbeitsgruppe um Chorkendorff zeigten, dass das B_5 -Zentrum **1**, eine Anordnung von drei Rutheniumatomen in einer und zwei weiteren Rutheniumatomen in der darüber befindlichen Ebene einer



[*] Prof. Dr. M. Muhler, Dr. H. Bielawa, Dr. O. Hinrichsen
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14115
E-mail: muhler@techem.ruhr-uni-bochum.de
Dr. A. Birkner
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum

monoatomaren Stufe auf einer Ru(0001)-Terrasse, für die Aktivität verantwortlich ist.^[6] Für unpromotierte Rutheniumkatalysatoren kann aus einem einfachen geometrischen Modell, das von van Hardeveld und van Montfoort für Nickelkristallite aufgestellt worden ist,^[7] die optimale Größe der Rutheniumpartikel zum Erreichen der maximalen Anzahl an B₅-Zentren zu etwa 2 nm berechnet werden.^[6] Eigene Arbeiten ergaben, dass die B₅-Zentren auch die Aktivität von promotierten Rutheniumkatalysatoren bestimmen (siehe Tabelle 2).^[8]

Wir beschreiben hier zunächst einen neuen, lösungsmittelfreien Weg zur Präparation von geträgerten Rutheniumkatalysatoren. In Tabelle 1 sind ein herkömmlich durch Imprä-

Tabelle 1. Vergleich zweier Katalysatoren, die durch Imprägnieren bzw. MOCVD hergestellt wurden.

	imprägniert	MOCVD
spezifische Gesamtoberfläche [m ² g ⁻¹] (BET)	56	51
spezifische Metalloberfläche [m ² g ⁻¹] ^[a]	12.2	12.2
Metallgehalt [Gew.-%] (ICP-OES-Analyse)	3.3	3.4
Dispersion [%] ^[a]	75	73
Metallpartikelgröße [nm] ^[b]	1.3	1.4
Produktionsleistung [mmol NH ₃ g ⁻¹ h ⁻¹] ^[c]	0.35	0.37

[a] Aus statischer H₂-Chemisorptionsmessung. [b] Unter der Annahme sphärischer Partikel. [c] T = 588 K, p = 0.1 MPa.

gnierung präparierter und ein auf lösungsmittelfreiem Wege hergestellter Katalysator verglichen. Es ist klar ersichtlich, dass auf beiden Wegen nahezu identische Katalysatoren erhalten werden können. Der lösungsmittelfreie Weg, der auf dem MOCVD-Verfahren (engl. chemical vapor deposition of organometallic compounds) beruht, zeichnet sich jedoch wegen der Verringerung der erforderlichen verfahrenstechnischen Grundoperationen und der Vermeidung von Lösungsmittelleffekten durch eine signifikant höhere Reproduzierbarkeit aus. In Gleichung (1) ist ein Potenzansatz

$$r = k p_{\text{NH}_3}^\alpha p_{\text{N}_2}^\beta p_{\text{H}_2}^\gamma \quad (1)$$

wiedergegeben, der häufig zur reaktionstechnischen Auslegung von Reaktoren in der Industrie verwendet wird. Eine auf diesem Ansatz beruhende formalkinetische Untersuchung ergab im Rahmen der Messgenauigkeit (Reaktionsordnungen: ±0.1, Aktivierungsenergien: ±2 kJ mol⁻¹) identische Parameter für die auf beiden Wegen hergestellten Katalysatoren (Tabelle 2) und zeugt ebenfalls von deren Gleichartigkeit.

Aus einer Vielzahl an Präparationsversuchen und katalytischen Messungen folgt, dass beide Präparationsmethoden zu Katalysatoren führen, deren maximale Aktivität durch Kur-

Tabelle 2. Vergleich der Reaktionsordnungen von Ru/MgO-Katalysatoren und dem Ba-Ru/MgO-Katalysator.

Katalysator	p [MPa]	T [K]	α(NH ₃)	β(N ₂)	γ(H ₂)	E _a [kJ mol ⁻¹]
Ru/MgO (imprägniert)	0.1	543–623	–0.5	0.9	–0.4	74
Ru/MgO (MOCVD)	0.1	543–643	–0.6	0.8	–0.5	76
Ru/MgO (MOCVD)	2	588–673	–0.6	0.8	–0.7	79
Ba-Ru/MgO	2	513–588	–0.6	0.8	–0.6	77

ve d und deren minimale Aktivität durch Kurve e in Abbildung 1 beschrieben werden kann. Diese unpromotierten Rutheniumkatalysatoren auf oxidischen Trägern sind weniger aktiv als der industriell eingesetzte, mehrfach promotierte Eisenkatalysator (Kurve c). Ein mit Caesiumverbindungen promotierter Rutheniumkatalysator dagegen weist eine vielfach höhere Aktivität als der industrielle Eisenkatalysator auf (Kurve b): Bei 588 K ist sie etwa drei- bis viermal so groß wie die des Eisenkatalysators.^[9]

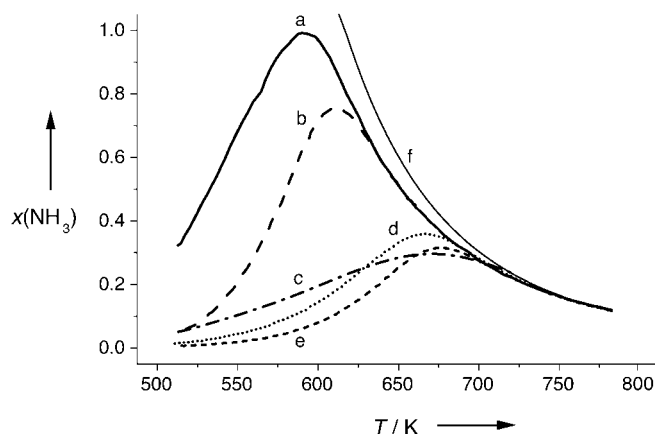


Abbildung 1. Katalytische Aktivität a) des Ba-Ru/MgO-Katalysators, b) eines Cs-Ru/MgO-Katalysators, c) des industriellen Eisenkatalysators, d), e) von unpromotierten Ru/MgO-Katalysatoren sowie f) Gleichgewichtswerte des NH₃-Stoffmengenanteils. Quasistationäre Messungen mit p_{N₂}:p_{H₂} = 1:3, Q = 40 mL min⁻¹ (Normalbedingungen), p = 0.1 MPa und Abkühlgeschwindigkeiten von 2 K min⁻¹. Alle Messungen wurden unter identischen Bedingungen in unserer Mikroreaktor-Flussapparatur durchgeführt. x(NH₃) ist in % angegeben.

Durch Promotieren der Rutheniumkatalysatoren auf oxidischen Trägern mit Bariumverbindungen gelangt man schließlich zu einem Katalysatorsystem (Kurve a), das eine höhere katalytische Aktivität als alle bisher beschriebenen Systeme inklusive des kommerziellen Ru/C-Katalysators aufweist.^[3, 8] Die Aktivität des Barium-promotierten Katalysators ist im kinetisch relevanten Bereich bis etwa 600 K nahezu eine Größenordnung höher als die des Eisenkatalysators. Diese Aktivitätsreihenfolge bleibt auch bei Hochdruckbedingungen erhalten. Die Ergebnisse in Tabelle 3 aus Hochdruckmessungen zeigen, dass der Barium-promotierte Katalysator unter etwa gleichen Bedingungen zu einer mehr als doppelt so hohen Ammoniakausbeute führt wie ein Caesium-promotierter Katalysator. Um diese hohe Ausbeute zu erzielen, sind beim industriellen Eisenkatalysator ein mehr

Tabelle 3. Vergleich der Hochdruckaktivitäten von Ru/MgO, Cs-Ru/MgO, Ba-Ru/MgO und dem industriellen, mehrfach promotierten Eisenkatalysator. Angegeben sind die NH₃-Stoffmengenanteile im Ausgangsstrom bei Hochdruckmessungen mit einer GHSV (= gas hourly space velocity) von etwa 16 000 h⁻¹.

	T [K]	p [MPa]	GHSV [h ⁻¹]	Q [mL min ⁻¹]	x(NH ₃)
Ru/MgO	783	5	13 900	40	5.04
Cs-Ru/MgO	665	5	13 900	40	5.90
Ba-Ru/MgO	684	5	16 100	40	12.8
Eisen ^[a]	723	10.7	16 000	305	13.2

[a] Daten aus Lit. [10].

als doppelt so hoher Druck (10.7 anstelle von 5 MPa) und höhere Temperaturen erforderlich. Die Erzeugung dieses hohen Druckes ist ein wesentlicher Grund für den großen Energiebedarf der konventionellen Ammoniaksynthese.

Aus Abbildung 2 lässt sich sowohl die langwierige Einfahrprozedur als auch die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Reduktionstemperatur für den Barium-promotierten Katalysator ablesen. Der Katalysator wurde während

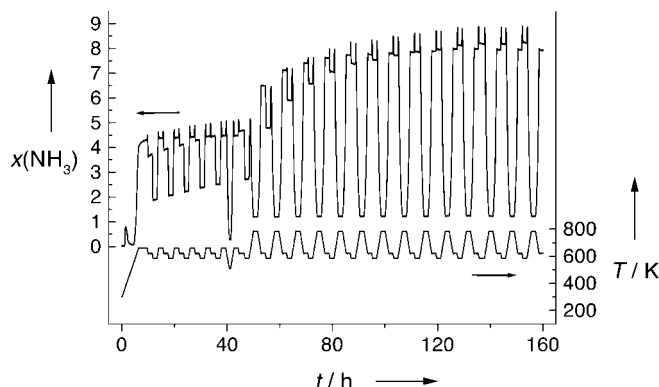


Abbildung 2. Aktivierung des Ba-Ru/MgO-Katalysators als Funktion der Temperatur und der Zeit. Reaktionsbedingungen: $p_{N_2}:p_{H_2}=1:3$, $Q=40\text{ mL min}^{-1}$, $p=0.1\text{ MPa}$. $x(\text{NH}_3)$ als Funktion der Zeit (obere Kurve) ist in 10^3 ppm angegeben. Die untere Kurve gibt den zeitlichen Temperaturverlauf wieder.

der Aktivitätsmessung durch das Aufheizen im Synthesegasstrom reduziert, sodass die maximale Temperatur bei der jeweiligen Aktivitätsmessung auch der maximalen Reduktionstemperatur entsprach. Nach etwa 45 h war noch kein stationärer Katalysatorzustand erreicht (obere Kurve in Abbildung 2). Durch Erhöhen der Maximaltemperatur von 663 auf 783 K nach etwa 50 h (untere Kurve in Abbildung 2) verdoppelte sich die Katalysatoraktivität bei der Messtemperatur von 588 K nahezu und stieg im Verlauf der Messung noch weiter an; erst nach über 120 h war die Katalysatoraktivität konstant. Dieses Beispiel zeigt die Grenzen von konventionellen schnellen Screening-Methoden auf, wie sie z. B. von Aika et al. angewendet wurden: Diese hatten bei ihrer Untersuchung des Ba-Ru/MgO-Katalysators nur eine mäßig hohe katalytische Aktivität festgestellt,^[11] weshalb ihnen trotz einer Vielzahl an Untersuchungen auf dem Gebiet der geträgerten Rutheniumkatalysatoren in den vergangenen dreißig Jahren das bisher aktivste aller Rutheniumsysteme entgangen war. Das gleiche Risiko bergen die hochentwickelten Hochdurchsatzmethoden in sich, bei denen die Messzeit pro Katalysator teilweise weniger als eine Minute beträgt.^[12] Lediglich parallelisierte Screening-Methoden minimieren dieses Risiko der Fehlbewertung von Katalysatoren mit längeren Aktivierungsphasen.

Die Untersuchung des Barium-promotierten Magnesiumoxid-geträgerten Rutheniumkatalysators umfasste bei Aika et al. auch den Einfluss der Reduktionstemperatur und des Barium:Ruthenium-Verhältnisses, wobei die Ergebnisse im Widerspruch zu unseren Untersuchungen stehen, da für Reduktionstemperaturen über 573 K eine Abnahme der katalytischen Aktivität festgestellt wurde.^[11] Unsere Untersuchungen dagegen ergaben, dass sowohl Produktionsleistung

als auch Metalloberfläche bei Reduktionstemperaturen bis 783 K mit der Reduktionstemperatur zunehmen. Weitere Untersuchungen zum Einfluss der Reduktionstemperatur ergaben, dass ab 783 K die Metalloberfläche abnimmt, obwohl die Katalysatoraktivität weiter zunimmt.^[8] Dies spricht für ein Partikelwachstum hin zu einer optimalen Partikelgröße, die durch die maximale Anzahl an B_5 -Zentren bestimmt ist.^[6–8] Die im Rahmen der Messgenauigkeit identischen Reaktionsordnungen (Tabelle 2) belegen schließlich, dass die aktiven Zentren des Barium-promotierten Katalysators und des nur MgO-geträgerten Katalysators die gleichen sind.^[6, 8] Offensichtlich induziert das $(\text{Ba}+\text{O})$ -Coadsorbat eine Rekonstruktion der Ru-Oberflächen, wodurch die Zahl der B_5 -Zentren erhöht wird. Abbildung 3 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des

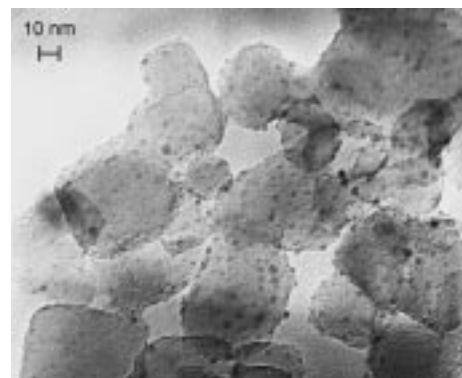


Abbildung 3. TEM-Aufnahme des Ba-Ru/MgO-Katalysators nach Reduktion bei 783 K.

Ba-Ru/MgO-Katalysators nach Reduktion bei 783 K. Es wird deutlich, dass sehr kleine Ru-Partikel von etwa 2 nm Größe vorliegen. Dies stimmt gut mit der aus statischer Chemisorptionsmessung abgeleiteten durchschnittlichen Partikelgröße von 1.3 nm überein. Die hohe Dispersion (76 %), die gleichmäßige Verteilung der Ru-Partikel auf den kubischen MgO-Trägerpartikeln sowie die enge Partikelgrößenverteilung zeugen von der hohen Güte der MOCVD-Präparation.

Unser wissenschaftlicher Ansatz, der – auf der Verknüpfung kinetischer und spektroskopischer Befunde unter Einbeziehung der an einkristallinen Oberflächen gewonnenen Erkenntnisse beruhend – zum Ba-Ru/MgO-Katalysator führte, steht im Gegensatz zum „Trial-and-Error“-Ansatz. Dieser wurde bereits von Mittasch verfolgt, der in der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts über 3000 Katalysatorzusammensetzungen in über 20000 Versuchen testete,^[1] und findet heute in der kombinatorischen Chemie Anwendung.^[12] Der von uns synthetisierte Ba-Ru/MgO-Katalysator ist außerdem durch eine hohe Langzeitstabilität gekennzeichnet. So war die katalytische Aktivität nach über 1000 Betriebsstunden bei 5 MPa und bis zu 1023 K unverändert hoch.^[8] Aufgrund seiner großen Stabilität und sehr hohen katalytischen Aktivität ist unser Katalysator nicht nur eine gute Alternative zum Eisenkatalysator, sondern auch zum bereits industriell eingesetzten, mehrfach promotierten Ru/C-Katalysator, dessen Langzeitstabilität durch die unaufhaltsame Methanisierung des Kohlenstoffträgers begrenzt ist. Darüber hinaus bietet der

Ba-Ru/MgO-Katalysator den Vorteil, dass die Elementbestandteile vollständig wiederverwertbar sind. So können in einem einfachen, dreistufigen Verfahren die Komponenten getrennt und weitgehend (Promotor >97 %, Ruthenium >94 %, Träger) zurückerhalten werden.^[13]

Durch eine wissenschaftliche Optimierung des Ba-Ru/MgO-Katalysators hinsichtlich der Rutheniumbelastung und der Trägereigenschaften sowie der Bedingungen der Ammoniak-synthese (N₂:H₂-Verhältnis etc.) kann eine zusätzliche Erhöhung der Katalysatorleistung dieses Systems erreicht werden, womit die der bisher als Alternative zum industriellen Eisenkatalysator angesehenen Ru/C-Katalysatoren noch weiter übertroffen werden kann. Der auf oxidischem Material getragene, mit Bariumverbindungen promotorisierte Rutheniumkatalysator wird somit wohl der Ammoniak-katalysator der nächsten Generation sein.

Experimentelles

Für einen typischen Ansatz zur MOCVD-Präparation eines unpromotierten Ru/MgO-Katalysators mit einer Metallbelastung von 5 Gew.-% wurden 2 g MgO (Johnson-Matthey) mit 0.222 g [Ru₃(CO)₁₂] (Strem) in einem Achatmörser etwa 0.5 h innig verrieben. Die so erhaltene, nahezu homogene Katalysatorvorstufe wurde zu Tabletten gepresst, gebrochen und in eine Kornfraktion von 250–355 µm gesiebt. Anschließend wurden die [Ru₃(CO)₁₂]/MgO-Körnchen in eine Quarzampulle überführt und an einer mit einer Turbomolekularpumpe evakuierten Vakuumlinie in einem mehrstufigen Temperaturprogramm (2 K min⁻¹, 313 K, 1 h Halten; 2 h, 343 K, 1 h Halten; 2 h, 393 K, 1 h Halten; 5 h, 723 K, 2 h Halten; Abkühlen auf Raumtemperatur) im Hochvakuum thermisch zersetzt. Die Reduktion zum aktiven Ru/MgO-Katalysator erfolgte in situ in der Mikroreaktor-Flussapparatur beim Aufheizen von Raumtemperatur auf 723 K mit 1 K min⁻¹ im Synthesegasstrom. Die Präparation mittels Imprägnierung ist in einer früheren Arbeit beschrieben.^[9]

Zur Promotierung mit Barium im Molverhältnis Barium:Ruthenium = 1:1 wurde 1 g der thermisch zersetzten, noch nicht reduzierten Vorstufe in einer Lösung von 0.129 g Ba(NO₃)₂ in 60 mL Lösungsmittel (H₂O:EtOH = 50:50) 4 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer bei 363 K und 10 kPa abgezogen. Die promotorisierte Katalysatorvorstufe wurde dann bei 363 K im Membranpumpenvakuum (Enddruck: 1 kPa) getrocknet und in der Mikroreaktor-Flussapparatur in situ reduziert. Wesentlicher Bestandteil der Präparation eines hochaktiven promotorisierten Rutheniumkatalysators ist das zur Katalysatoraktivierung verwendete Temperaturprogramm (vgl. Abbildung 2).

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren wurde in einer hochdrucktauglichen Mikroreaktor-Flussapparatur untersucht. Diese Apparatur war mit zwei Reaktoren, zwei voneinander unabhängigen Gasversorgungen und zwei Analysekanälen (NH₃-IR-Detektor BINOS, Fisher-Rosemount) ausgestattet, sodass ein parallelisiertes Katalysator-Screening durchgeführt werden konnte. Diese Anordnung war wegen der langen Aktivierungsphasen der Katalysatoren (siehe dazu auch Abbildung 2) zwingend notwendig. So konnte ein Katalysator in situ aktiviert werden, während ein anderer katalytisch vermessen wurde.

Die H₂-Chemisorptionsmessungen, die die spezifische Ru-Metalloberfläche, die Dispersion und die Ru-Partikelgröße lieferten, wurden an den in situ in einem Autosorb-1C-Gerät der Firma Quantachrome reduzierten Katalysatorproben durchgeführt. Das TEM-Bild wurde mit einem Hitachi-H-8100-Mikroskop von der Ba-Ru/MgO-Ausbauprobe direkt nach der Synthese aufgenommen.

Eingegangen am 9. November 2000 [Z16064]

[1] A. Mittasch, *Adv. Catal.* **1950**, 2, 81–104.

[2] a) K.-I. Aika, K. Tamaru in *Ammonia: Catalysis and Manufacture* (Hrsg.: A. Nielsen), Springer, Berlin, **1995**, S. 103–148; b) O. Hinrichsen, *Catal. Today* **1999**, 53, 177–188, zit. Lit.

- [3] a) A. I. Foster, P. G. James, J. J. McCarroll, S. R. Tennison (The British Petroleum), US-A 4 163 775, **1979**; b) J. J. McCarroll, S. R. Tennison, N. P. Wilkinson (The British Petroleum), US-A 4 600 571, **1986**.
[4] a) G. S. Benner, J. R. Le Blanc, J. M. Lee, H. P. Leftin, P. J. Shires, C. P. van Dijk (The M. W. Kellogg Company), US-A 4 568 532, **1986**; b) A. K. Rhodes, *Oil Gas J.* **1996**, 11, 37–41; c) R. Strait, *Nitrogen Methanol* **1999**, 238, 37–43.
[5] a) Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, R. Diduszko, A. Presz, A. Terzyk, Z. Kucharski, J. Suwalski, *Carbon* **1996**, 34, 403–409; b) Z. Kowalczyk, S. Jodzis, W. Rarog, J. Zielinski, J. Pielaszek, *Appl. Catal. A* **1998**, 173, 153–160.
[6] a) S. Dahl, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2000**, 192, 381–390; b) S. Dahl, J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2000**, 192, 391–399; c) S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1814–1817; d) S. Dahl, P. A. Taylor, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **1998**, 178, 679–686; C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, P. L. Hansen, E. Törnqvist, H. Topsøe, D. V. Prip, P. B. Moenshaug, I. Chorkendorff, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 163, 19–26.
[7] R. van Hardeveld, A. van Montfoort, *Surf. Sci.* **1966**, 4, 396–430.
[8] a) H. Bielawa, O. Hinrichsen, M. Muhler, *J. Catal.*, eingereicht; b) H. Bielawa, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.
[9] F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl, *Appl. Catal. A* **1997**, 151, 443–460.
[10] A. Nielsen, *An Investigation of Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia*, 3. Aufl., Gjellerup, Kopenhagen, **1968**.
[11] K. Aika, T. Takano, S. Murata, *J. Catal.* **1992**, 136, 126–140.
[12] a) P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 508–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 484–488; b) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2476–2514.
[13] M. Muhler, O. Hinrichsen, H. Bielawa, C. J. H. Jacobsen (Haldor Topsøe A/S), DK-A 3157237003, **2000**.

Molekulare Super-Drähte durch Selbstorganisation von Übergangsmetall-Clusteranionen und Metallkationen

Takayuki Nakajima, Atsushi Ishiguro und Yasuo Wakatsuki*

Die Selbstorganisation diskreter Einheiten zur Konstruktion von Supramolekülen oder Netzen aus Koordinationsverbindungen ist eines der aktuellen Hauptforschungsgebiete der Anorganischen und der Metallorganischen Chemie.^[1] In der überwiegenden Mehrheit werden die Bausteine dieser Moleküle durch starke Metal-Ligand-Metall-Wechselwirkungen oder durch schwächere Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den unterschiedlichen Metallzentren koordinierenden Liganden zusammengehalten. In einigen Fällen führen die Metall-do-Bindungskräfte quadratisch-planarer Komplexe zur Bildung einer stapelartigen, eindimensionalen (1D-), über Metall-Metall-Bindungen gebildeten Struktur im Festkörper. Beispielsweise wurden

[*] Dr. Y. Wakatsuki, Dr. T. Nakajima, Dipl.-Chem. A. Ishiguro
RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)
Wako-shi, Saitama 351-0198 (Japan)
Fax: (+81)484-62-4665
E-mail: waky@postman.riken.go.jp