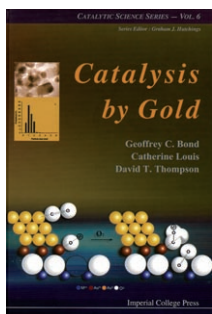




Catalysis by Gold



Catalytic Science Series, Bd 6. Von Geoffrey C. Bond, Catherine Louis und David T. Thompson. Imperial College Press 2006. 366 S., geb., 51.00 £.— ISBN 978-1-86094-658-5

Das vorliegende Buch widmet sich einem der dynamischsten Forschungsgebiete in der Chemie: der heterogenen Katalyse mit Gold, die hier auf sehr umfassende Weise besprochen wird. Das Buch soll nicht nur erfahrenen Forschern als wertvolles Nachschlagewerk dienen, sondern auch für Neulinge auf dem Gebiet und Studierende geeignet sein. Entsprechend wurde den spezielleren Kapiteln – 14 an der Zahl – eine didaktisch nützliche Einführung in die heterogene Katalyse vorangestellt, in der die grundlegenden Prinzipien der chemischen Kinetik am Beispiel heterogen katalysierter Reaktionen erläutert werden. Hier erfährt der Leser z. B., wie Aktivitäten von heterogen katalysierten Reaktionen gemessen werden und welche Parameter zum Vergleich der Aktivität fester Katalysatoren heranzuziehen sind. Ein wichtiger Punkt, der von Neulingen auf dem Gebiet oft übersehen wird, ist z. B., dass für die korrekte Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten, Aktivierungsenergien und Adsorptionswärmen Massen-transferlimitierungen zu vermeiden

sind, um die katalytische Aktivität einwandfrei mit der Zahl und Art der aktiven Zentren korrelieren zu können.

In Kapitel 2 beschreiben die Autoren die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Gold und Goldoberflächen, auch im Vergleich mit den Nachbar-elementen im Periodensystem. Dies trägt viel zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Gold und reaktiven Adsorbaten bei und erklärt die mitunter einzigartigen Eigenschaften von Goldkatalysatoren. Man erkennt rasch, dass die katalytische Aktivität von Goldoberflächen nicht auf einer einzigen Eigenschaft des Metalls, sondern auf dem Zusammenwirken vieler Faktoren beruht. Die wichtigen relativistischen Effekte bezüglich der Größe und Energien der Elektronenschalen, die das chemische Verhalten der Elemente beeinflussen, werden hier klar und prägnant erläutert. Besonders bei Gold ist wegen der relativistischen Effekte die Aktivierung der 5d-Elektronen begünstigt – was sich in der dominierenden Oxidationszahl +3 zeigt – sodass die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie höher ist als bei Kupfer und Silber. Die Ausführungen verdeutlichen, weshalb Au^- - und Au^{3+} -Spezies leicht erzeugt werden können, und sie sind für die in den folgenden Kapiteln folgenden Diskussionen der goldkatalysierten Oxidation von CO und von Gold als Lewis-Säurekatalysator sehr hilfreich. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Beschreibung von Oberflächen einkristallinen Golds und binärer Au-Systeme. Beide Themen werden recht knapp abgehandelt, am Ende des Kapitels finden sich aber Verweise auf wichtige Publikationen.

Elementares Gold wirkt besonders katalytisch, wenn es in Form kleiner Partikel vorliegt. In Kapitel 3 werden Methoden zur Herstellung von Goldnanopartikeln, z. B. Gasphasenclustern, kolloidalem Gold und binären Au-Systemen, sowie Techniken zur Charakterisierung dieser Nanopartikel vorgestellt. Die Methoden zur Bestimmung von Größe, Struktur und optoelektronischen Eigenschaften der Partikel wie Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie, Mößbauer-, XANES-, IR-, Raman-, UV/Vis- und EPR-Spektroskopie werden knapp, aber sehr präzise beschrieben. Die Beobachtung, dass

kleine Goldpartikel „fühlen“, auf welchem Träger sie abgeschieden werden, indem sie Aggregate unterschiedlicher Größe und Form bilden, wird im Detail erörtert. Die Ausführungen dienen als Grundlage für die in den folgenden Kapiteln enthaltene Diskussion katalytischer Phänomene und des Verhaltens von Gold auf diversen Trägermaterialien. An dieser Stelle des Buchs sollte der Leser bereits die besonderen Eigenschaften von Gold und die Bedeutung von Goldnanopartikeln als selektiven Katalysatoren verstanden haben.

Im Folgenden behandeln die Autoren auf ausgezeichnete Weise die Abscheidung von Gold auf unterschiedlichen Trägern und die Synthese von Nanopartikeln. Synthesemethoden wie Imprägnierung, Mitfällung, Abscheidung/Fällung und Ionenaustausch-CVD werden vorgestellt. Dem Leser wird in diesem Teil des Buchs vermittelt, wie Träger aktiviert werden, welche Bedingungen für die Goldabscheidung hinsichtlich pH-Wert, Temperatur usw. am günstigsten sind, wie die Art der Ausgangsstoffe die Abscheidung beeinflusst und wie die Produkte gehandhabt werden. Es ist anzumerken, dass zwar die oben genannten Herstellungsmethoden im Mittelpunkt stehen, aber andere Methoden wie Goldeinbau in Dendrimere, photochemische und sonochemische Abscheidung sowie die Herstellung von Nanopartikeln im Strahlenbündel nicht unerwähnt bleiben. Außerdem wird gezeigt, dass die Form der Partikel von der Herstellungsmethode abhängig ist. So erhält man durch Abscheidung/Fällung halbkugelförmige und durch Imprägnierung oder photochemische Abscheidung kugelförmige Partikel. Die Form der Partikel ist ferner vom Trägermaterial abhängig, wie auch die Partikelgröße und mögliche elektronische Wechselwirkungen. Auch diese Tatsache wird eingehend erörtert. Wer sich noch detaillierter informieren will, findet zahlreiche Verweise auf Originalarbeiten.

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den katalytischen Eigenschaften der trägergebundenen Goldnanopartikel. Der „Goldrausch“ der neuen Zeit begann mit der Feststellung, dass trägergebundene Goldnanopartikel die Oxidation von CO bei tieferen Temperaturen beschleunigen als andere Kata-

lysatoren. Dies war eine wichtige Entdeckung, denn dadurch kann Wasserstoff, der in Brennstoffzellen verwendet wird, von CO befreit werden. Die CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen wird seitdem auch als Testreaktion für die Beurteilung von neuen Goldkatalysatoren genutzt. Genaue Untersuchungen dieser Reaktion haben auch dazu beigetragen, weitere Informationen über den Einfluss der Partikelform auf die katalytische Aktivität, die Art der Aktivierung von CO und O₂ und elektronische Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Trägermaterial zu erhalten, wie in den Kapiteln 6 und 7 sehr detailliert, systematisch und klar ausgeführt wird. Zuvor wird in Kapitel 5 auf die Chemisorption von Reaktanten wie O₂ und CO näher eingegangen. Für jeden, der sich für die selektive Oxidation von CO mit Goldkatalysatoren interessiert, sind die Kapitel 5–7 eine unschätzbare Informationsquelle. Die Autoren haben nicht nur die einschlägige Literatur methodisch bearbeitet und zusammengefasst, sondern vertreten auch eigene maßgebliche Ansichten und Theorien. Das Resultat ist eine außergewöhnliche Übersicht über den Einfluss der Herstellungsmethoden, des Trägermaterials und der Metall-Träger-Wechselwirkungen auf die Größe, Form und Oxidationszahl der Goldpartikel und damit auf deren katalytische Aktivität in der CO-Oxidation sowie auf die Selektivität der Katalyse in Gegenwart von Wasserstoff. Aus spektroskopischen In-situ-Untersuchungen und kinetischen Studien leiten Bond, Louis und Thompson einen detaillierten Reaktionsmechanismus ab. Abgerundet wird diese „Monographie“ der goldkatalysierten CO-Oxidation durch eine Diskussion über die schwindende katalytische Aktivität während des Prozesses.

In Kapitel 8 wird gezeigt, dass auch andere Oxidationen durch Gold katalysiert werden können. Zunächst wird die industriell sehr wichtige Epoxidierung von Propen durch Sauerstoff vorgestellt. In diesem Prozess wird zuerst H₂ in Gegenwart von Goldkatalysatoren zu H₂O₂ oxidiert, das wiederum mit Propen an Titanosilicaten zu Propenoxid reagiert. Die Aktivitäten von Gold- und Titan-Katalysatoren werden diskutiert, wobei allerdings die Synthese von H₂O₂

im Mittelpunkt steht. Oxidationen von Alkanen, Alkenen und Cycloalkanen werden nur kurz abgehandelt. Demgegenüber werden goldkatalysierte selektive Oxidationen von aus Biomasse hergestellten Produkten wie Diolen, Glycerin oder Sorbitol und die Oxidation einwertiger Alkohole über Aldehyde zu Carbonsäuren ausführlich beschrieben. Goldkatalysierte chemoselektive Hydrierungen und Dehydrierungen von Alkinen in Gegenwart von Alkenen und Carbonylverbindungen werden ebenfalls vorgestellt.

In Kapitel 10 erörtern die Autoren den Einsatz von Gold- und binären Goldkatalysatoren in der CO-Konvertierung. Vermutlich aufgrund der schwächeren Chemisorption von CO an Gold sind diese Katalysatoren in diesem wichtigen industriellen Prozess aktiver als Cu- oder Pd-Katalysatoren. Die Einflüsse von Trägern, Synthese- und Aktivierungsmethoden werden intensiv diskutiert.

In den Kapiteln 11–13 werden umweltrelevante Reaktionen, vor allem die Entfernung von Stickoxiden, und andere wichtige organische Reaktionen, in denen u. a. C-O-, C-N- und C-C-Bindungen geknüpft werden, behandelt. In erster Linie werden Reaktionen an festen Katalysatoren beschrieben. Homogene goldkatalysierte Reaktionen, die in organischen Synthesen häufig verwendet werden, werden nur am Rande erwähnt.

Das Buch schließt mit einem sehr interessanten Kapitel über industrielle Anwendungen von Goldkatalysatoren. Der Bericht demonstriert, dass viele in der Grundlagenforschung gewonnene Erkenntnisse bereits in industrielle Prozesse eingeflossen sind.

Das Buch liefert einen umfassenden Überblick über die Goldkatalyse. Von den Grundlagen bis zu den Anwendungen wird jeder Themenbereich systematisch abgehandelt. *Catalysis by Gold* ist ein ausgezeichnetes Handbuch für Forscher, die auf diesem Gebiet tätig sind oder tätig werden wollen. Diejenigen, die sich intensiver mit den Themen beschäftigen wollen, finden zahlreiche Verweise auf aktuelle Veröffentlichungen. Die Lektüre ist jedem, der sich für Katalysen interessiert, zu empfehlen. Vor allem aber sollte dieses Buch in jeder Forschungseinrichtung, die sich

mit Katalysen beschäftigt, vorhanden sein.

Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química
UPV-CSIC, Valencia (Spanien)

DOI: 10.1002/ange.200685486

Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse



Von Dirk Steinborn.
Teubner Verlag,
Wiesbaden 2007.
346 S., Broschur,
39.90 €.—ISBN
978-3-8351-0088-6

Gegenstand der vorliegenden Monographie sind die Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, praktisch also der homogenen Katalyse durch Übergangsmetallkomplexe. Dem Vorwort zufolge liegt die Zielsetzung des Studienbuches darin, dem Leser ein Verständnis für die Reaktionsabläufe metallkomplexe-katalysierter Reaktionen zu vermitteln. Im Vordergrund stehen dabei „technisch wichtige Prozesse und neuere Entwicklungen mit interessanten mechanistischen Aspekten.“

Das Buch ist in 14 Kapitel gegliedert, wobei die Ausführungen stets mit einer genügenden Zahl von Beispielen veranschaulicht werden. Die Kapitel enthalten teilweise recht anspruchsvolle Aufgaben zur Überprüfung des Gelernten; die Lösungen finden sich am Ende des Buches. „Wissenswertes aus dem Umfeld der Komplexkatalyse, das für das Verständnis wichtig ist,“ ist in Form von insgesamt 14 Exkursen über Themen wie „Zur Oxidationsstufe von Metallen in Olefin- und Alkinkomplexen“ oder „Der ‚Biss‘ von P,P-Chelatliganden“ in den Text eingefügt.

In einer Einführung gelingt es dem Autor zunächst, den historischen Weg der Katalysenforschung prägnant, sehr informativ und durch Verwendung von