

In situ Charakterisierung der thermischen Behandlung
von Polymolybdaten mit EXAFS und XRD

von
Diplom-Mineralogin
Julia Wienold
aus Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. C. van Wüllen

Berichter: Prof. Dr. M. Lerch

Berichter: Prof. Dr. R. Schlögl

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. Januar 2003

Berlin 2003

D 83

ZUSAMMENFASSUNG	III
ABSTRACT	IV
DANKSAGUNG.....	V
1. VORWORT	1
2. MOTIVATION.....	2
3. STRATEGIE	5
4. AMMONIUMHEPTAMOLYBDAT	8
4.2. LITERATURÜBERSICHT ZUM ZERSETZUNGSVERHALTEN VON AMMONIUM- HEPTAMOLYBDAT	8
4.3. STRUKTURCHEMIE AUSGEWÄHLTER POLYOXOMOLYBDATE UND MOLYBDÄNOXIDE	11
4.3.1. <i>Ammoniumheptamolybdat</i>	11
4.3.2. <i>Ammoniumdekamolybdat und Ammoniumpentamolybdat</i>	12
4.3.3. <i>Ammoniumtetramolybdat und Ammoniumoktamolybdat</i>	13
4.3.4. <i>Hexagonales und orthorhombisches Molybdäntrioxid</i>	14
4.3.5. <i>Weitere Molybdänoxide</i>	15
4.3.6. <i>Vergleiche zwischen den Strukturen der in der Literatur beschriebenen Zersetzungsprodukte</i> 16	
5. HETEROPOLYMOLYBDATEN MIT KEGGIN-STRUKTUR.....	19
5.1. VORBEMERKUNG.....	19
5.2. STRUKTURCHEMIE.....	19
5.3. THERMISCHE BEHANDLUNG.....	22
5.3.2. <i>Temperaturabhängige Umwandlungen der Sekundärstruktur</i>	22
5.3.3. <i>Temperaturabhängige Umwandlungen der Primärstruktur</i>	23
5.4. STRUKTUR-AKTIVITÄTS BEZIEHUNGEN	24
6. EXPERIMENTELLES.....	28
6.1. RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE	28
6.1.2. <i>Theoretische Grundlagen</i>	28
6.1.3. <i>Datenauswertung</i>	32
6.1.4. <i>Apparatives und durchgeführte Experimente</i>	33
6.2. RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE	35
6.2.2. <i>Theoretische Grundlagen</i>	35
6.2.3. <i>Datenauswertung</i>	38
6.2.4. <i>Apparatives und durchgeführte Experimente</i>	39
6.3. ZUSÄTZLICHE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	41
6.4. PROBENPRÄPARATION.....	41
7. DIE ZERSETZUNG VON AMMONIUMHEPTAMOLYBDAT	44
7.1. RESULTATE	44
7.1.1. <i>Charakterisierung der Ausgangssubstanz</i>	44
7.1.2. <i>Untersuchungen zur Kinetik der Zersetzung von AHM</i>	46
7.1.3. <i>In situ XAS und in situ XRD Messungen der Zersetzung von AHM in verschiedenen</i> <i>Atmosphären</i>	50
7.1.3.1. <i>Zersetzung in 20% Sauerstoff in Helium</i>	50
7.1.3.2. <i>Zersetzung in Helium</i>	53
7.1.3.3. <i>Zersetzung in 5% Propen in Helium</i>	55
7.1.3.4. <i>Zersetzung in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium</i>	57
7.1.3.5. <i>Zersetzung in 5% Wasserstoff in Helium</i>	58
7.1.3.6. <i>Zersetzung in statischer Atmosphäre (Luft)</i>	60
7.1.4. <i>Ex situ Präparation von Zersetzungsprodukten</i>	60
7.2. DISKUSSION	62
7.2.1. <i>Die Ausgangssubstanz</i>	62
7.2.2. <i>Zur Kinetik der Zersetzung von Ammoniumheptamolybdat</i>	62
7.2.3. <i>Phasenfolgen und Einfluss verschiedener Reaktionsatmosphären</i>	64
7.2.4. <i>Der Zersetzungsmechanismus und ein vereinheitlichendes Zersetzungsschema</i>	69
7.3.4.1. <i>Allgemeine Betrachtung</i>	69
7.3.4.2. <i>Vergleich mit Literaturergebnissen zur Zersetzung des Ammoniumheptamolybdats</i>	71
7.3.4.3. <i>Einordnung des gefundenen Mechanismus</i>	72

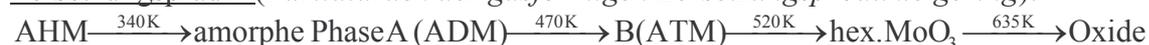
7.3.4.4.	Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf die Katalyse.....	74
8.	UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON HETEROPOLYMOLYBDATEN MIT KEGGIN-STRUKTUR	76
8.1.	RESULTATE	76
8.1.1.	<i>In situ XRD Untersuchungen</i>	76
8.1.1.1.	Freie Säure, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$	76
8.1.1.2.	CS_2 -Salz, $CS_2H[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$	80
8.1.2.	<i>In situ XAS Untersuchungen</i>	81
8.1.2.1.	Freie Säure, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$	81
8.1.2.2.	CS_2 -Salz, $CS_2H[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$	85
8.1.2.3.	CS_3 -Salz, $CS_3[PMo_{12}O_{40}]$	87
8.1.3.	<i>Detaillierte Analyse der EXAFS</i>	89
8.1.4.	<i>Charakterisierung der freien Säure in Alkali-Salz Struktur</i>	93
8.2.	DISKUSSION	97
8.2.1.	<i>Vorbemerkung</i>	97
8.2.2.	<i>Entwässerung</i>	98
8.2.3.	<i>Umwandlungen der Sekundärstruktur</i>	99
8.2.3.1.	Freie Säure, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$	99
8.2.3.2.	CS_2 -Salz, $CS_2H[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$	100
8.2.4.	<i>Bildung eines Molybdänsalzes</i>	100
8.2.5.	<i>Die Entwicklung der primären Struktur</i>	103
8.2.6.	<i>Korrelation zwischen Aktivität und Struktur</i>	104
9.	ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG UND SCHLUSSBEMERKUNG.....	107
10.	AUSBLICK.....	112
	ANHANG	113
A)	ERGÄNZENDE TABELLEN ZU KAPITEL 4.....	113
B)	ERGÄNZENDE ANGABEN ZU KAPITEL 6.1 UND 6.2.....	117
C)	ERGÄNZENDE PULVERDIFFRAKTOGRAMME ZU KAPITEL 6.4	117
D)	ERGÄNZENDE TABELLEN ZU KAPITEL 7.....	119
E)	ERGÄNZENDE TABELLEN, PULVERDIFFRAKTOGRAMME UND RADIALE VERTEILUNGSFUNKTIONEN ZU KAPITEL 8.....	120
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	128
	TABELLENVERZEICHNIS.....	132
	LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....	133
	LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN.....	134
	LEBENS LAUF	135

Zusammenfassung

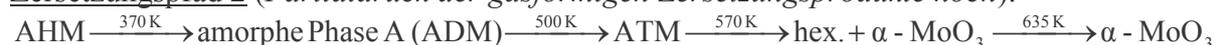
In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen an zwei verschiedenen Polyoxomolybdaten vorgestellt. Hierbei handelt es sich zum einen um das Ammoniumheptamolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, AHM), und zum anderen um Heteropolymolybdate verschiedener Zusammensetzung (H₃[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O, Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O, und Cs₃[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O), die die Keggin-Struktur aufweisen. Das AHM und die Heteropolymolybdate sind mit in situ Röntgenbeugung und in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht worden. Beide in situ Methoden sind unter Reaktionsbedingungen (katalytisch, oxidierend, reduzierend, inert) und mit simultaner Monitorisierung der Gasphase, durchgeführt worden. Der Ansatz war bei beiden Systemen die strukturellen Änderungen mit den katalysierten Reaktionen in der Gasphase bzw. dem Auftreten gasförmiger Zersetzungsprodukte zu korrelieren. Der Schwerpunkt lag für das AHM, auf der Bestimmung des Einflusses der Reaktionsatmosphäre und der Parameter Heizrate und Gasfluss auf den Prozess der Zersetzung. Im Falle der Heteropolymolybdate lag der Schwerpunkt mehr auf der Charakterisierung der Sekundär- und Primärstruktur unter Reaktionsbedingungen, um einen Beitrag zu Struktur-Aktivitäts Beziehungen zu leisten.

Die Untersuchungen der Zersetzung des AHM unter Variation der Parameter Heiz- und Flussrate sowie Teilchengröße, haben gezeigt daß die Zersetzung des AHM kinetisch kontrolliert ist. Die kinetische Kontrolle äußert sich in der Abhängigkeit der während der Zersetzung gebildeten Phasen von der Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte, Wasser und Ammoniak, in der Gasphase. Die Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei einer gegebenen Temperatur, lässt sich über die Heiz- und Flussrate steuern. Als Folge existieren für die Zersetzung von AHM zwei verschiedene Zersetzungspfade. Der Einfluss der Reaktionsatmosphäre zeigt sich erst im letzten Zersetzungsschritt.

Zersetzungspfad 1 (Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte gering):

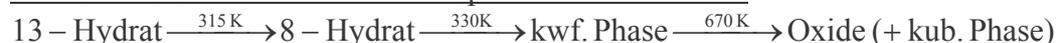


Zersetzungspfad 2 (Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte hoch):



Für H₃[PMo₁₂O₄₀]*13H₂O konnte gezeigt werden, daß in Abhängigkeit von der Reaktionsatmosphäre verschiedene Phasenfolgen während der thermischen Behandlung auftreten.

20% Sauerstoff / Helium / 10% Propen + 10% Sauerstoff:



10% Propen / 10% Wasserstoff:



(kwf. = kristallwasserfrei; I. = Intermediat, kub. Phase = Phase in der Struktur der Alkalisalze, *Pn3m*)

Für das Cs₂-Salz wurde eine ähnliche Abhängigkeit beobachtet. Die in Folge der thermischen Behandlung der freien Säure beobachtete kubische Phase in der Struktur der Alkalisalze (*Pn3m*, 224) konnte als Molybdänsalz identifiziert werden. Zur Bildung des Molybdänsalzes kommt es durch Molybdänatome die aus dem Keggin-Anion heraus auf Konterkationenplätze migrieren. Es handelt sich also um Autosalifikation. Die Migration der Molybdänatome wurde sowohl für die freie Säure (H₃[PMo₁₂O₄₀]*13H₂O) als auch für das Cs₂-Salz (Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O) beobachtet. Das Molybdänsalz zeigt eine gegenüber den anderen Heteropolymolybdaten (freie Säure, Cs₂-Salz), erhöhte katalytische Aktivität und Stabilität in der Partialoxidation des Propens zum Acrolein.

Abstract

In this work investigations on to different polymolybdates are presented. These are ammonium heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, AHM) and heteropoly molybdates (also called heteropoly acids, HPA) with different composition (H₃[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O, Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O, Cs₃[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O). The heteropoly molybdates all show the keggin structure.

The thermal treatment of the samples under different atmospheres (inert, oxidizing, reducing and catalytic) was studied with in situ X-ray diffraction (XRD) and in situ X-ray absorption spectroscopy (XAS). The composition of the reaction atmosphere was simultaneously monitored for both methods. The emphasis in the study of AHM, was the determination of the influence of different atmospheres, the heating rate and the gas flow rate on the decomposition products and the decomposition pathway. In the case of the HPAs the correlation of the evolution of the primary and secondary structure under reaction conditions was emphasized.

The investigations on the decomposition of AHM showed that the decomposition is kinetically driven. The kinetic control is indicated by the dependency of product and intermediate formation from the concentration of the gaseous decomposition products, water and ammonia, in the gas phase. The concentration of the gaseous decomposition products at a given temperature is controlled via the parameters heating rate and gas flow rate. As a result of this, the decomposition proceeds via to different pathways. The reaction atmosphere is affecting the product formation in the last decomposition step.

pathway 1 (partial pressure of gaseous decomposition products low):



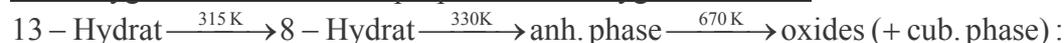
pathway 2 (partial pressure of gaseous decomposition products high):



(am. = amorphous)

The phase sequence resulting from the thermal treatment of H₃[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O is not the same for the different reaction atmospheres.

20% oxygen in helium / 10% propen + 10% oxygen in helium:



10% propen in helium / 10% hydrogen in helium:



(anh. = anhydrous; I. = intermediate, cub. phase = phase with the structure of the alkali salts, Pn3m)

The cubic phase with the structure of the alkali salts, which is formed from H₃[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O as a result of the treatment in reducing atmosphere was identified as a molybdenum salified HPA. The salification is resulting from the migration of the molybdenum from the Keggin anion on to cationic positions in the structure. For the Cs₂-Salt the same type of migration was observed by EXAFS analysis. The molybdenum salified HPA shows an increased catalytic activity and stability for the partial oxidation of propen to acrolein. The Cs₃-salt shows no changes, neither on the long range order, nor on the short range order and is catalytic inactive.

Danksagung

Diese Arbeit habe ich im Zeitraum Juli 1999 bis November 2002 in der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft angefertigt.

Mein Dank gilt an erster Stelle dem Leiter der Abteilung Anorganische Chemie, Prof. Dr. Robert Schlögl, der die Arbeit durch viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen unterstützt hat.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Thorsten Ressler, der mich mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie vertraut machte und mit unermüdlicher Geduld die Entwicklung dieser Arbeit begleitet hat.

Herrn Prof. Dr. Martin Lerch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens für diese Arbeit.

Herzlichen Dank an Dr. Rolf E. Jentoft, Dr. Frank Girgsdies und Dr. Olaf Timpe dafür, durch ihren Einsatz auf unzähligen Messzeiten das Zustandekommen dieser Arbeit gewährleistet zu haben.

Dr. Olaf Timpe, Holger Noack und Jessica Dymarczyk gilt mein Dank für die Präparation der Heteropolymolybdate und deren Bereitstellung, ohne die der betreffende Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe Dr. Rolf E. Jentoft, Dr. Frank Girgsdies, Edith Kitzelmann, Dr. Marco Maria Günter, Olga Kirilenko, Alexandra Szizybalski, Benjamin Kniep sowie Bettina Bems sei für die angenehme und kollegiale Atmosphäre gedankt.

Den Mitarbeitern des HASYLAB Dr. L. Tröger, Dr. N. Haack, Dr. P. Kappen, Dr. E. Welter, Dr. K. Klementiev und M. Herrmann gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenabsorptionsexperimente.

Ich danke außerdem allen Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts, die auf verschiedenem (direktem und indirektem) Wege zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Dank der meiner Mutter und meinen Geschwistern gilt, geht weit über das Zustandekommen dieser Arbeit hinaus, da ihr Vertrauen und ihre Liebe mir immer die Kraft gegeben haben meine Ziele zu verwirklichen.

1. Vorwort

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen an zwei verschiedenen Polyoxomolybdaten vorgestellt. Hierbei handelt es sich zum einen um das Ammoniumheptamolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AHM) und, zum anderen, um Heteropolymolybdate verschiedener Zusammensetzung, die die Keggin-Struktur aufweisen. Das AHM und die Heteropolymolybdate sind mit in situ Röntgenbeugung und in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht worden. Beide in situ Methoden sind unter Reaktionsbedingungen (katalytisch, oxidierend, reduzierend, inert) und mit simultaner Monitorisierung der Gasphase durchgeführt worden. Ziel bei beiden Systemen war es, strukturelle Änderungen mit den Reaktionen in der Gasphase zu korrelieren. Der Schwerpunkt lag hierbei für das AHM auf der Bestimmung des Einflusses der Gasphase auf den Prozess der Zersetzung. Außerdem ist die Abhängigkeit der Zersetzung von den Parametern Heizrate und Gasfluss untersucht worden. Im Falle der Heteropolymolybdate lag der Schwerpunkt mehr auf der Charakterisierung der Sekundär- und Primärstruktur unter Reaktionsbedingungen, um einen Beitrag zu Struktur-Aktivitäts Beziehungen zu leisten.

Neben einer allgemeinen, für beide Polymolybdate gültigen Einführung, die die Motivation und Strategie umfasst, liegen für beide Systeme gesonderte Einführungen in Ihre Chemie und Übersichten zur Literatur vor. Die experimentellen Grundlagen und Beschreibungen der apparativen Aufbauten sind für beide Polymolybdate gültig. Die Resultate der Untersuchungen und deren Diskussion werden für das Ammoniumheptamolybdat und die Heteropolymolybdate getrennt präsentiert. Eine vergleichende und zusammenfassende Diskussion der hier vorgestellten Untersuchungen findet sich am Ende der Arbeit. In den Anhängen A-D, finden sich detaillierte Angaben zur Phasenbestimmung und zu Anpassungsprozeduren an die Röntgendiffraktogramme und EXAFS-Spektren. Im Text wird an den entsprechenden Stellen auf die Anhänge verwiesen. Am Ende jeden Kapitels findet sich eine Liste der Referenzen.

Bei den untersuchten Heteropolymolybdaten mit Keggin-Struktur handelt es sich um Verbindungen folgender Zusammensetzung: $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Die Bezeichnung nach IUPAC, für z.B. die Verbindung $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ist: Trihydrogen-phosphododecamolybdat. Zur Vereinfachung der Nomenklatur werden in dieser Arbeit trivial Namen benutzt, die im deutschen und entsprechend im angelsächsischen Schrifttum gebräuchlich sind. Es wird

$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ als freie Säure bezeichnet. Die Verbindungen $Cs_2H[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ und $Cs_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ werden als Cs_2 -Salz bzw. als Cs_3 -Salz bezeichnet.

2. Motivation

Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (im Folgenden abgekürzt mit AHM), wird als so genannter Präkursor zur Herstellung von MoO_3 eingesetzt.^[1] Durch den Zusatz von anderen Polyoxometallaten als Präkursorsubstanzen, wie z.B. Ammoniumwolframat, werden Mischoxidsysteme dargestellt.^[2-11] Bei den Mischoxiden handelt sich sowohl um dotierte Molybdänoxide, z.B. mit Wolfram oder Vanadium, als auch um Phasengemische verschiedener Oxide, z.B. MoO_3 und Bi_2O_3 . Die Präparation der Oxide erfolgt durch Lösen der Präkursoren in Wasser und deren Kofällung bzw. Fällung, gefolgt von Kalzinierungsprozeduren. Als Fällungsprodukte liegen hierbei wieder Polyoxometallate, wie z.B. Ammoniumheptamolybdat, vor, die wiederum als Präkursoren für den Kalzinierungsprozeß angesehen werden können. Dabei wird sowohl mit Trägersystemen, wie

Tabelle 2.1 Beispiele für Katalysatoren auf Molybdänoxidbasis

Katalysator	Reaktion
MoO_3	Benzen \rightarrow Cyclohexan
Bi_2O_3 - MoO_3	Propen \rightarrow Acrolein
MoO_3	Isopropanol \rightarrow Propen
CoO - MoO_3 - TeO_2	Acrolein \rightarrow Acrylsäure

z.B. Al_2O_3 oder ZrO_2 , als auch ohne Trägersysteme gearbeitet. MoO_3 und Mischoxide auf Molybdänoxidbasis finden Anwendung bei einer Vielzahl verschiedener katalysierter Prozesse.^[2-16] In Tabelle 2.1 sind einige Beispiele für katalysierte Prozesse und die eingesetzten Katalysatoren auf

Molybdänoxidbasis aufgeführt. Die Eigenschaften der hergestellten Oxide werden durch, den Lösungs- und Fällungsprozess und durch die Kalzinierungsprozeduren beeinflusst.^{[9, 10, 15, 17,}

^{18]} In Lösung und während der Fällung und Trocknung wird die Struktur und Zusammensetzung sowie die Morphologie der Polyoxometallate, die als Präkursoren für die Kalzinierung dienen, bestimmt. Struktur, Zusammensetzung und Morphologie sind intrinsische Parameter der Präkursoren, die die Eigenschaften der herzustellenden Oxide beeinflussen. Während des Kalzinierungsprozesses kann durch Variation extrinsischer Parameter, wie Heizraten, Gasflussraten und Reaktionsatmosphären, ebenfalls Einfluss auf die Eigenschaften der herzustellenden Oxide genommen werden. Bei den Mischoxiden handelt es sich somit um Systeme, bei denen, bedingt durch die Lösungsschemie und die

Fällungsprozeduren, eine Vielzahl von Parametern und deren Einfluss auf die Eigenschaften der Oxide zu berücksichtigen sind. Um den Einfluss der extrinsischen Parameter während der Kalzinierung zu ermitteln, wurde das System in den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen auf das reine Ammoniumheptamolybdat, Hauptbestandteil in den Präkursorgemischen, beschränkt. Ziel ist es hierbei, die gewonnene Erkenntnis im einphasigen System als Grundlage für die Behandlung von Mischoxidsystemen heranzuziehen und so die Einflüsse der einzelnen Präparationsschritte (Ausgangssubstanz, Lösung, Fällung, Trocknung, Kalzinierung) und deren Parameter trennen zu können. Darüber hinaus ist der Einfluss der extrinsischen Parameter, vor allem von Reaktionsatmosphären mit verschiedenem Reduktionspotential, auf die Bildung von Molybdänsuboxiden von Interesse. Molybdänoxide mit unterschiedlichen Stöchiometrien stellen Modellsysteme für die realen Katalysatoren auf Molybdänoxidbasis dar.^[19,20]

Bei den hier untersuchten Heteropolyoxomolybdaten handelt es sich um solche mit Keggin-Struktur. Heteropolymolybdate und Heteropolywolframate mit Keggin-Struktur werden ebenfalls als Partialoxidationskatalysatoren eingesetzt.^[12,21-27] Die technisch relevanten Reaktionen sind die Partialoxidation des Methacrolein zur Methacrylsäure und die Oxodehydrogenierung der Isobuttersäure zu Methacrylsäure. Die formale Zusammensetzung dieser Heteropolymolybdate ist $(\text{H/Cs})_{3+x}[\text{PV}_x(\text{Mo/W})_{12-x}\text{O}_{40}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=1-2$).^[12,22,26] Sie zeichnen sich durch hohe Selektivität und hohen Umsatz aus. Limitierender Faktor im Einsatz der Heteropolysäuren ist ihre Stabilität, die unter katalytischen Bedingungen nicht sehr hoch ist.^[22,25-27.] Im Zusammenhang mit der geringen Stabilität steht auch die Frage nach der katalytisch aktiven Phase. Die Beziehungen zwischen Struktur und Aktivität sind für die Heteropolysäuren als Partialoxidationskatalysatoren nicht geklärt. Im speziellen wird in der Literatur die Frage diskutiert, ob das intakte Keggin-Anion katalytisch aktiv^[25,28-34] ist oder ob seine Fragmente, bzw. eine Kombination aus intakten Keggin-Anionen und Fragmenten die katalytisch aktive Phase bilden.^[35-45] Falls es lediglich die Fragmente sind, die katalytisch aktiv sind, erweitert sich die Fragestellung dahingehend, ob die eingesetzten Heteropolysäuren, entsprechend den Polyoxomolybdaten, nur als Präkursoren fungieren. Für beide Systeme gilt, daß ihr Zersetzungsprodukt unter katalytischen und oxidativen Bedingungen MoO_3 ist. Es stellt sich also auch die Frage nach gemeinsamen Mechanismen im Zersetzungsprozess bzw. bei der Bildung der Zersetzungsprodukte.

Referenzen

1. Braithwaite E.R. in *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. **19** (Hrsg. : Braithwaite E.R., Haber J.) Kluwer, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo (1994) S. 15-18
2. Ueda W., Oshihara K., *Applied Catalysis A: General*, **200** (2000) 135-143
3. Chen K., Xie S., Iglesia E., Bell A.T., *Journal of Catalysis*, **189**, (2000) 421-430
4. Ueda W., Yoon Y.-S., Lee K.-H., Moro-oka Y., *Korean J. Chem. Eng.*, **14**(6) (1997) 474-478
5. Mestl G., Linsmeier Ch., Gottschall R., Dieterle M., Find J., Herein D., Jäger J., Uchida Y., Schlögl R., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **162** (2000) 463-492
6. Dieterle M., Mestl G., Jäger J., Uchida Y., Hibst H., Schlögl R., *Journal of Molecular Catalysis a: Chemical*, **174** (2001) 169-185
7. Tichý J., *Applied Catalysis A: General*, **157** (1997) 363-385
8. Werner H., Timpe O., Herein D., Uchida Y., Pfänder N., Wild U., Schlögl R., *Catalysis Letters*, **44** (1997) 153-163
9. Iannibello A., Mitchell P.C.H. in *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3 (Hrsg.: Delmon B., Grange P., Jacobs P., Poncelet G.) Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York (1979) S. 469-492
10. Trifiro F., Forzatti P., Villa P.L. in *Preparation of Catalysts* (Hrsg.: Delmon B., Jacobs P.A., Poncelet G.) Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York (1976) S. 147-159
11. Dieterle M., *In Situ Resonance Raman Studies of Molybdenum Oxide Based Selective Oxidation Catalysts*, Dissertation (2001) Technische Universität Berlin
12. Haber J. in *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. **19** (Hrsg. : Braithwaite E.R., Haber J.) Kluwer, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo (1994) S. 477-617
13. Grasselli R.K., *Catalysis Today*, **49** (1999) 141-153
14. Vogel H., Böhling R., Hibst H., *Catalysis Letters*, **62** (1999) 71-78
15. Breiter S., Estenfelder M., Lintz H.-G., Tenten A., Hibst H., *Applied Catalysis A: General*, **134** (1996) 81-89
16. Bettahar M.M., Costentin G., Savary L., Lavelley J.C., *Applied Catalysis A: General*, **145** (1996) 1-48
17. Schüth F., Unger K. in *Preparation of Solid catalysts* (Hrsg.: Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto (1999) S. 60-84
18. Delmon B. in *Preparation of Solid catalysts* (Hrsg.: Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto (1999) S. 541-590
19. Gaigneaux E.M., Genet M.J., Ruiz P., Delmon B., *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 5724-5737
20. Haber J., Lalik E., *Catalysis Today*, **33** (1997) 119-137
21. Misono M. in *Topics in Molecular Organization and Engineering*, Vol. **10** (Hrsg.: Pope M.T., Müller A.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London (1994) S. 255-265
22. Okuhara T., Mizuno N., Misono M., *Advances in Catalysis*, **41** (1996) 113-252 (210-220)
23. Misono M., *Catal. Rev.-Sci.-Eng.*, **29**(2&3) (1987) 269-321 (307-313)
24. Mizuno N., Misono M., *Journal of Molecular Catalysis*, **86** (1994) 319-342
25. Moffat J.B., *Applied Catalysis A: General*, **146** (1996) 65-86
26. Mizuno N., Misono M., *Chem. Rev.*, **98** (1998) 199-217
27. Misono M., Nojiri N., *Applied Catalysis*, **64** (1990) 1-30
28. Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., *Applied Catalysis A: General*, **118** (1994) L1-L4
29. Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., *Applied Catalysis A: General*, **128** (1995) L165-L170
30. Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1994, 1411-1412
31. Mizuno N., Suh D.-J., Han W., Kudo T., *Journal of Molecular Catalysis A*, **114** (1996) 309-317
32. Misono M., Mizuno N., Katamura K., Kasai A., Konishi Y., Sakata K., Okuhara T., Yoneda Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 400-406
33. Staroverova I.N., Kuttyrev M.Yu., Khvtisiashvili L.G., *Kinetics and Katalysis*, **27**(3) (1985) 596-602

34. Black J.B., Scott J.D., Serwicka E.M., Goodenough J.B., *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 16-22
35. Marchal-Roch C., Laronze N., Guilou N., Teze A., Herve G., *Applied Catalysis A*, **199** (2000) 33-44
36. Ilkenhans Th., Herzog B., Braun Th., R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, **153** (1995) 275-292
37. Bayer R., Marchal C., Liu F.X., Teze A., Herve G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **110** (1996) 65-76
38. Marosi L., Cox G., Tenten A., Hibst H., *Journal of Catalysis*, **194** (2000) 140-145
39. Marchal-Roch C., Bayer R., Moisan J.F., Teze A., Herve G., *Topics in Catalysis*, **3** (2001) 97-110
46. Cavani F., Mezzogori R., Pigamo A., Trifiro F., Etienne E., *Catalysis Today*, **71** (2001) 97-110
40. Marchal-Roch C., Millet J.-M.M., *C.R. Acad. Sci.*, **C4** (2001) 321-329
41. Mestl G., Ilkenhans T., Spielbauer D., Dieterle M., Timpe O., Kröhnert J., Jentoft F., Knözinger H., Schlögl, *Applied Catalysis A: General*, **210** (2001) 13-34
42. Cavani F., Etienne E., Mezzogori R., Pigamo A., Trifiro F., *Catalysis Letters*, **75**(1-2) (2001) 99-105
43. Popova G.Y., Andrushkevich T.V., *Kinetics and Catalysis*, **35**(1) (1994) 120-123
44. Lee, K.E., Melsheimer, J., Berndt, S., Mestl, G., Schlögl, R., Köhler, K., *Applied Catalysis A: General*, **214** (2001) 125-148
45. Orita H., Hayakawa T., Shimizu M., Takehira K., *Applied Catalysis A*, **77** (1991) 133-140

3. Strategie

Zur in situ Charakterisierung von strukturellen Änderungen im Volumen von Materialien stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Unter den spektroskopischen Methoden werden, unter anderen, vor allem die Infrarotspektroskopie (IR), Ramanspektroskopie, NMR (Nuclear Magnetic Resonance), ESR (Electron Spin Resonance), Mössbauerspektroskopie und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X-Ray Absorptionspectroscopy) eingesetzt^[1-3]. Einige dieser Methoden sind nur sehr spezifisch bei bestimmten Elementen (NMR, ESR, Mössbauer) bzw. bestimmten Redoxzuständen der Elemente (ESR) einsetzbar. Die Infrarotspektroskopie ist nur bedingt unter Reaktionsbedingungen einsetzbar, da die Moleküle in der Gasphase in denselben Wellenlängenbereichen absorbieren wie der untersuchte Festkörper. Bei den spektroskopischen Methoden zeichnet sich die XAS im harten Röntgenbereich (Energie > 2 keV) durch hohe Volumensensitivität aus. Außerdem tritt keine Beeinträchtigungen des Signals der Probe durch die Absorption der Moleküle in der Gasphase auf, da diese bei niedrigen Energien charakteristische Röntgenabsorption aufweisen. Es kann demnach unter Reaktionsbedingungen gemessen werden. Darüber hinaus bietet XAS die Möglichkeit einer quantitativen Phasenanalyse, mittels Faktor-Analyse (PCA, Principle Component Analysis)^[4] der XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy). Die Elemente, die mit XAS (E > 2 keV) untersucht werden können, reichen von Titan bis Uran. Die leichteren Elemente werden im weichen Röntgenbereich untersucht. Für die XAS im

weichen Röntgenbereich gelten dieselben Limitierungen wie für die Infrarotspektroskopie. Die elastische Röntgenbeugung (XRD, X-Ray Diffraction) ist die übliche Methode zur Charakterisierung kristalliner Phasen. Für bestimmte Problemstellungen (Bestimmung von Wasserstoffpositionen, Pulverdiffraktometrie-Daten zur Rietveld-Analyse^[5]) wird auch die elastische Neutronenbeugung eingesetzt. Die Röntgenbeugung ist, ebenso wie XAS, aufgrund der hohen Energien der benutzten Strahlung unabhängig von der umgebenden Gasphase einsetzbar. Die Durchführung von vergleichbaren Experimenten mit Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenbeugung liefert komplementäre Strukturinformationen. Die Röntgenbeugung dient der Phasenanalyse und der Bestimmung der langreichweitigen Ordnung kristalliner Phasen und kann auch zur Strukturaufklärung oder Verfeinerung genutzt werden. Mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Nahordnung eines spezifischen Elements ermittelt. Die XAS ist unabhängig vom Aggregatzustand des untersuchten Elements einsetzbar. Sie liefert, im Gegensatz zur Röntgenbeugung, auch Informationen über röntgenamorphe Phasen.^[6,7]

Die in situ Techniken bieten die Möglichkeit, intermediäre und metastabile Phasen, die, möglicherweise, unter Reaktionsbedingungen auftreten, zu identifizieren und zu charakterisieren. Nicht alle Zustände einer Probe unter Reaktionsbedingung lassen sich konservieren, so daß sie in einer ‚ex situ‘-Analyse zugänglich sind.^[8,9]

Die strukturellen Entwicklungen beider Polyoxomolybdate sind in Abhängigkeit von der Gasphase in situ mit Röntgenbeugung und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht worden. Bei beiden in situ Methoden wurde simultan die Gasphase mit einem Massenspektrometer analysiert, um strukturelle Änderungen mit Reaktionen der Gasphase oder mit bestimmten Zersetzungsschritten, korrelieren zu können. Zur ausführlicheren Charakterisierung sind Intermediate gesondert präpariert und untersucht worden. Beide Systeme, AHM und die Heteropolymolybdate, sind in verschiedenen Atmosphären (O₂, H₂, inert, Propen, Propen+O₂) in situ mit XRD und XAS untersucht worden. Die eingesetzten Atmosphären weisen unterschiedliche Reduktionspotentiale auf. Das Propen diente als einfaches Modellsystem eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Es wurde eingesetzt, um das Partialoxidationsverhalten der Polymolybdate zu sondieren. Die Zersetzung des Ammoniumheptamolybdats ist zusätzlich in Abhängigkeit der Parameter Heizrate, Flussrate und Partikelgröße mit Thermogravimetrie und Differential-Thermo-Analyse untersucht worden. Ziel bei beiden Systemen war es, Erkenntnisse über den Zersetzungsmechanismus zu gewinnen. Im Falle der Heteropolyoxmolybdate sollte ein Beitrag zur Frage nach der aktiven

Phase geleistet werden, bzw. eine Aussage über den Zustand des Keggin-Anion unter Reaktionsbedingungen getroffen werden.

Referenzen

1. Haarer D., Spiess H.W., *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopf, Darmstadt (1995)
2. Flewitt P.E.J., Wild R.K. in *Graduate Student Series in Materials Science and Engineering: Physical Methods for Materials Characterization*, (Hrsg.: Cantor B.) Institut of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1994)
3. Niemantsverdriet J.W., *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim-New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1993)
4. Malinowski E.R., Howery D.G., *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley-Interscience Publication – John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore (1980)
5. Krischner H., Koppelhuber-Britschnau B., *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: eine Einführung*, Vieweg, Braunschweig (1994)
6. Koningsberger D..C., Prins R. (Editors) *X-Ray Absorption Spectroscopy, Chemical Analysis*, Vol. **92** (Hrsg.: Winefordner J.D.) Wiley-Interscience Publication – John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore (1988)
7. Vainshtein B.K., *Fundamentals of Crystals*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-Tokyo, New York- London-Paris-Hong Kong-Barcelona-Budapest (1994)
8. Schlögl, R., Knop-Gericke A., Hävecker M., Wild U., Frickel D., Ressler T., Jentoft R.E., Wienold J., Mestl G., Blume A., Timpe O., Uchida Y., *Topics in Catalysis*, **15**(2-4) (2001) 219-228
9. Ressler T., Wienold J., Jentoft R.E., Neisius T., Günter M.M., *Topics in Catalysis*, **18**(1-2) (2002) 45-52

4. Ammoniumheptamolybdat

4.2. *Literaturübersicht zum Zersetzungsverhalten von Ammoniumheptamolybdat*

Die Zersetzung von Ammoniumheptamolybdat (AHM) war bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen.^[1-25] Die vorliegenden Publikationen können entsprechend dem Kontext, in dem die Zersetzung von AHM charakterisiert wurde, unterteilt werden. Der größte Teil der Untersuchungen befasst sich mit der Zersetzung von AHM mit dem Ziel, das Zersetzungsschema zu ermitteln.^[2-13,19,23] Ein anderer Teil befasst sich mit dem Vergleich der Zersetzung von AHM und der Zersetzung von Materialien mit vergleichbarer Zusammensetzung.^[8,18-21] Schließlich ist der Einfluss von intrinsischen und extrinsischen Parametern untersucht worden. Dies beinhaltet den Einfluss von Dotierungen mit Vanadium^[14], Kobalt^[15], Alkalimetallionen^[16] und den Einfluss von Trägermaterialien^[17,19,22] sowie den Einfluss von verschiedenen Reaktionsatmosphären.^[1,23] Eingesetzte Methoden sind Thermogravimetrie [TG] und Differential-Thermoanalyse [DTA]^[2-12,19], Infrarotspektroskopie [IR]^[6,9,12], Röntgenbeugung [XRD]^[3-7,9,10,19], Raman^[23,24] und Gasphasenanalyse mit Massenspektroskopie und Gaschromatographie^[13,19,20]. Größtenteils ist die Zersetzung im Luftstrom oder statisch an Luft charakterisiert. Ausnahmen sind die Untersuchungen von Yong (1990)^[13] in wasserstoffhaltiger Atmosphäre, Thomazeau (2000)^[22] in Argon, Murugan (2001)^[23] in Luft und Stickstoff und die TG-Studie von Hegedüs (1957)^[1]. Hegedüs (1957) hat die Zersetzung in vielen verschiedenen Reaktionsatmosphären untersucht, die Methodik beschränkt sich jedoch auf Thermogravimetrie.

In Tabelle 4.1 ist ein Überblick über die Ergebnisse ausgewählter Untersuchungen gegeben. Die Auswahl stellt einen repräsentativen Querschnitt dar, an dem, auch stellvertretend für nicht aufgeführte Literatur, die Ergebnisse aus der Literatur besprochen werden können. Die Summenformeln für die Intermediate aus den ersten beiden Zersetzungsschritten sind, zum leichteren Vergleich, normiert. Die Normierung erscheint gerechtfertigt, da sich die angegebenen Stöchiometrien nicht auf strukturelle Einheiten beziehen, sondern sich aus chemischen Analysen ergeben. Für den ersten Zersetzungsschritt sind die Summenformeln auf 5 Molybdän normiert und für den zweiten auf 8 Molybdän. Die Anzahl 5 bzw. 8 ist mit Bezug auf die Angaben einiger Autoren gewählt, daß es sich bei dem ersten Intermediat um ein Pentamolybdat und beim zweiten um ein Oktamolybdat handelt. Die Stöchiometrie für die

Tabelle 4.1 Ergebnisse ausgewählter Untersuchungen zur Zersetzung des AHM

Nr.	Studie	Konditionen; eingesetzte Methoden	Zersetzungsschema
1	Ma (1963)	Luft (statisch); 7 K/min; TG/DTA, ex situ XRD Charakterisierung	400 K → (NH ₄) ₄ Mo ₅ O ₁₇
			510 K → (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ 630 K → MoO ₃ *
2	Schwing-Weill (1967)	Keine Information über Atmosphäre und Flussraten; 0,25 K/min; TG, ex situ XRD und chemische Analyse	370 K → (NH ₄) ₄ Mo ₅ O ₁₈
			460 K → (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ ((NH ₄) ₂ Mo ₄ O ₁₃) 575 K → MoO ₃
3	Louisy (1970)	Luft (statisch); 0,25 K/min; TG/DTA, ex situ XRD Charakterisierung	350 K → (NH ₄) ₄ Mo ₅ O ₁₇
			430 K → (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ ((NH ₄) ₂ Mo ₄ O ₁₃) 525 K → dodecamolybdat* 540 K → MoO ₃
4	Kiss (1970)	Luft, 277 ml/min; 5 und 10 K/min; in situ IR studie der Gasentwicklung; ex situ XRD und IR Charakterisierung	370 K → (NH ₄) ₄ Mo ₅ O ₁₇ ((NH ₄) ₂ O·Mo _{2,5} O _{7,5})
			430 K → pseudo Oktamolybdat 480 K → (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ 530 K → (NH ₄) ₂ O*Mo _{1,4} O _{4,2} (hex.) 545 K → (NH ₄) ₂ O*Mo _{2,2} O _{6,6} (hex.) 550 K → MoO ₃ *xH ₂ O 570 K → MoO ₃
5	Isa (1981)	Luft (statisch); 3 K/min; TG/DTA, in situ XRD Analyse	335 K → decomposition starts
			445 K → (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ + MoO ₃ (hex.) 525 K → MoO ₃ (hex.) 630 K → MoO ₃ (ortho.)
6	Hanafi (1980)	Keine Information über Atmosphäre und Flussrate; 1,25 K/min; TG; ex situ XRD und IR Charakterisierung	370 K → (NH ₄) ₄ Mo ₅ O ₁₇ ((NH ₄) ₂ O·Mo _{2,5} O _{7,5})
			480 K → (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ ((NH ₄) ₂ Mo ₄ O ₁₃) 510 K → (NH ₄) ₂ O*Mo _{1,2} O _{3,6} (hex.) 530 K → (NH ₄) ₂ O*Mo _{2,2} O _{6,6} (hex.) 550 K → MoO ₃ *xH ₂ O 580 K MoO ₃
7	Saïd (1994)	Trockene Luft; 40 ml/min; 10 K/min; TG/DTA, ex situ XRD und IR Charakterisierung	395 K → (NH ₄) _{2,86} Mo ₅ O _{16,43} ·1,43H ₂ O ((H ₄) ₄ Mo ₇ O ₂₃ ·2H ₂ O)
			490 K → (NH ₄) _{2,28} Mo ₈ O _{25,14} ·2,28 H ₂ O ((NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₂ ·2H ₂ O) 575 K → MoO ₃

betroffenen Summenformeln ist beibehalten. Zusätzlich sind die originalen Stöchiometrien, sofern sie von den normierten abweichen, angegeben. Anhand der tabellarischen Auflistung wird deutlich, daß sich die Zersetzung in 4 Schritte unterteilen lässt. Nicht alle Autoren beobachten sämtliche Schritte, die gefundenen Intermediate variieren und die Bildungstemperaturen schwanken. Polyoxomolybdate mit einer normierten Stöchiometrie, die der für Ammoniumpentamolybdat entspricht, werden in allen Studien, bis auf die Studien 5 und 7, als Produkt des ersten Zersetzungsschrittes beschrieben. Die Bildungstemperatur liegt zwischen 350 K – 400 K. Für den zweiten Zersetzungsschritt werden, nur mit Ausnahme von Studie 7, Polyoxomolybdate mit einer normierten Stöchiometrie, die der des Ammoniumoktamolybdat entspricht, als Produkte angegeben. In Studie 4 wurde ein weiterer Zersetzungsschritt beschrieben, der der Formierung des Oktamolybdats vorausgeht und dessen Produkt ein pseudo Oktamolybdat ist. In Studie 5 ist die Zersetzung zum Oktamolybdat begleitet von der Bildung des hexagonalen MoO_3 . Die Bildungstemperaturen für den zweiten Zersetzungsschritt liegen zwischen 430 K- 510 K. Der dritte Zersetzungsschritt wird nur in den Studien 3, 4, 5 und 6 beschrieben. Es handelt sich bei den Produkten um hexagonale Molybdate (Studien 4 und 6) bzw. hexagonales MoO_3 (Studie 5). In Studie 3 wird als Zersetzungsprodukt ein Dodekamolybdat angenommen. Die Bildungstemperaturen liegen zwischen 510 K – 530 K. Als Produkt des letzten Zersetzungsschrittes wird in allen Studien MoO_3 angegeben. In den Studien 4 und 6 geht die Bildung einer wasserhaltigen Phase, $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, der des MoO_3 voraus. Die Bildungstemperaturen liegen zwischen 540 K – 630 K.

Die Unterschiede in den Bildungstemperaturen der Produkte der vier Zersetzungsschritte sind möglicherweise auf die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen, wie Gasfluß und Heizrate, zurückzuführen. Die Ursache für die Unterschiede in den detektierten Phasen und der Anzahl der Zersetzungsschritte ist nicht offensichtlich. Ein möglicher Einfluß, der die abweichenden Ergebnisse der Studien 4 und 5 erklären könnte, ist die eingesetzte Methode zur ex situ Identifizierung der Phasen. Bis auf die Studie 5, in der alle, und die Studie 4, in der ein Teil der Intermediate in situ identifiziert wurden, sind in allen anderen Studien, auch den nicht in der Tabelle aufgeführten, die Produkte durch ex situ Analysen von Ausbauprodukten identifiziert worden. Die Ursachen für die Varianz in den Ergebnissen der übrigen Studien können nicht anhand der beschriebenen experimentellen Bedingungen ermittelt werden. Die Ausgangssubstanz, deren Eigenschaften die Zersetzung beeinflussen kann, ist nicht charakterisiert.

Trotz der vielfältigen Untersuchungen zur Zersetzung des Ammoniumheptamolybdats existiert kein Modell oder Mechanismus, der die unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen Studien vereinen oder erklären könnte. Systematische Untersuchungen zu den Einflüssen verschiedener Parameter, wie Reaktionsatmosphäre, Heizrate und Gasfluß, existieren ebenfalls nicht.

4.3. Strukturchemie ausgewählter Polyoxomolybdate und Molybdänoxide

Im Folgenden werden einige Polyoxomolybdate und Molybdänoxide vorgestellt. Die Auswahl an Polyoxomolybdaten beschränkt sich auf die in der Literatur angegebenen Produkte der Zersetzungsschritte des AHM (siehe Kapitel 2.1.1). Bei den Molybdänoxiden, werden neben dem MoO_3 auch Phasen besprochen, die keine Erwähnung in der Literatur finden. Es handelt sich bei diesen Phasen um mögliche Produkte der Zersetzung in reduzierenden Atmosphären.

4.3.1. Ammoniumheptamolybdat

Bei dem hier besprochenen Ammoniumheptamolybdat handelt es sich um das Tetrahydrat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Neben dem Tetrahydrat sind teilentwässerte Phasen und die entwässerte Phase beschrieben worden. In Abbildung 4.1A ist die Struktur des

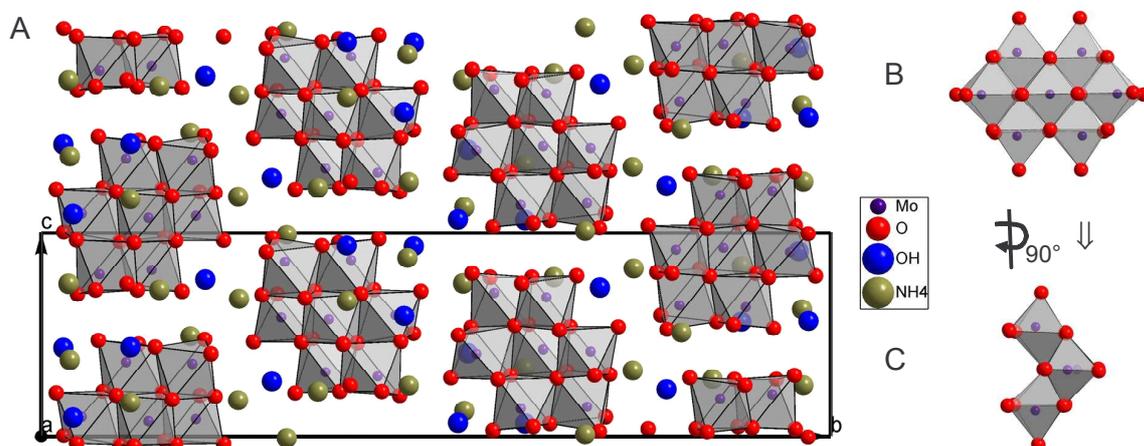


Abbildung 4.1 A) Ausschnitt aus der Struktur des Ammoniumheptamolybdats; Projektion entlang \vec{a} . B) Aufsicht auf ein Heptamer. C) Seitenansicht eines Heptamers, 90° gedreht gegenüber der Ansicht in B)- Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrats zusammen mit einer Detailansicht des Heptamers (4.1B) dargestellt. Die Einkristalldaten zur Generierung der Strukturbilder sind dem Datenfile [ICSD 4135]¹ entnommen. Die Struktur ist aus den Heptameren aufgebaut, die über das Ammonium und das Strukturwasser miteinander verknüpft sind. Die Heptamere sind, wie in

¹ Inorganic Crystal Structure Database; Produzent: Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe

Abbildung 4.1A ersichtlich, alternierend angeordnet. Das Heptamer besteht aus sieben Molybdänatomen, die sechsfach mit Sauerstoff koordiniert sind. Das resultierende Mo-O Koordinationspolyeder ist ein stark verzerrtes Oktaeder. Die Oktaeder sind kanten- und eckenverknüpft. Das Ammoniumheptamolybdat ist ein Grenzfall in der Stoffgruppe der so genannten Andersonphasen. In diesen befindet sich anstelle des zentralen Molybdän im Heptamer ein Heteroatom wie Te, Al, Cu oder Cr.

4.3.2. Ammoniumdekamolybdat und Ammoniumpentamolybdat

Das Produkt des ersten Zersetzungsschritts wird überwiegend als Ammonium Pentamolybdat bezeichnet. Die Bezeichnung stützt sich auf stöchiometrische Aspekte, gewonnen aus nasschemischen Untersuchungen. In den Studien 2, 3 und 5, siehe Tabelle 4.1, werden die Linien der zugehörigen Röntgendiffraktogramme angegeben. Diese Angaben dienen in

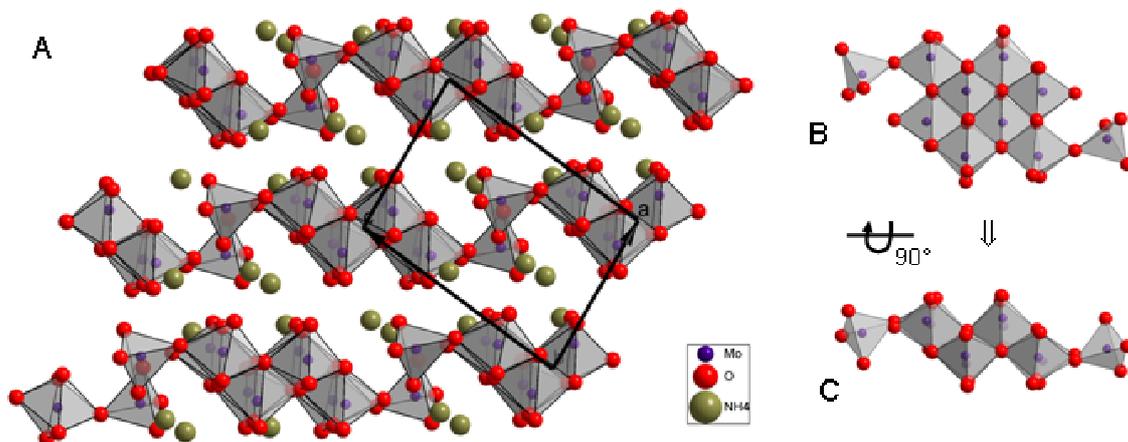


Abbildung 4.2 A) Ausschnitt aus der Struktur des Ammoniumdekamolybdat; Projektion entlang \vec{b} . B) Ansicht eines Dekamers C) Seitenansicht eines Dekamers; 90° gedreht gegenüber Ansicht B)

anderen Studien als Referenz zur Identifizierung des Intermediats. Die zugehörigen Einträge der ICDD-PDF² Kartei sind [21-971] und [26-77]. Ein Vergleich der angegebenen Pulverlinien mit Diffraktogrammen, die aus Einkristalldaten verschiedener Polyoxomolybdate simuliert wurden, zeigt, daß es sich bei dem vermeintlichen Pentamolybdat um ein Dekamolybdat handelt, $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$. In Tabelle A 1, Anhang A, sind die berichteten Pulverlinien im Vergleich mit den simulierten angegeben. Der zugehörige Einkristalldatenfile ist [ICSD 67325]^[28]. In Abbildung 4.2A ist die Struktur des Ammoniumdekamolybdat zusammen mit einer Detailansicht des Dekamers (Abbildung 4.2B, 4.2C) zu sehen. Die Dekamere sind alle einheitlich orientiert und über die Ammoniumionen miteinander verknüpft. Das Dekamer besteht aus 8 stark verzerrten Mo-O Oktaedern, die kanten- und eckenverknüpft sind und 2

² International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File; Vornorm JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

verzerrten Mo-O Tetraedern, die über Ecken an das zentrale Oligomer geknüpft sind. Ein Pentamolybdat, identifiziert anhand von strukturellen Aspekten, ist in der Literatur nicht beschrieben.

4.3.3. Ammoniumtetramolybdat und Ammoniumoktamolybdat

Das Produkt des zweiten Zersetzungsschrittes wird sowohl mit Stöchiometrien, die einem Oktamolybdat entsprechen, als auch mit solchen die einem Tetramolybdat entsprechen beschrieben. Die angegebenen Stöchiometrien beziehen sich auf die Ergebnisse nasschemischer Untersuchungen. Es wird überwiegend als Oktamolybdat referiert. Die zugehörigen Pulverlinien lassen sich bei einem Vergleich mit aus Einkristalldaten simulierten

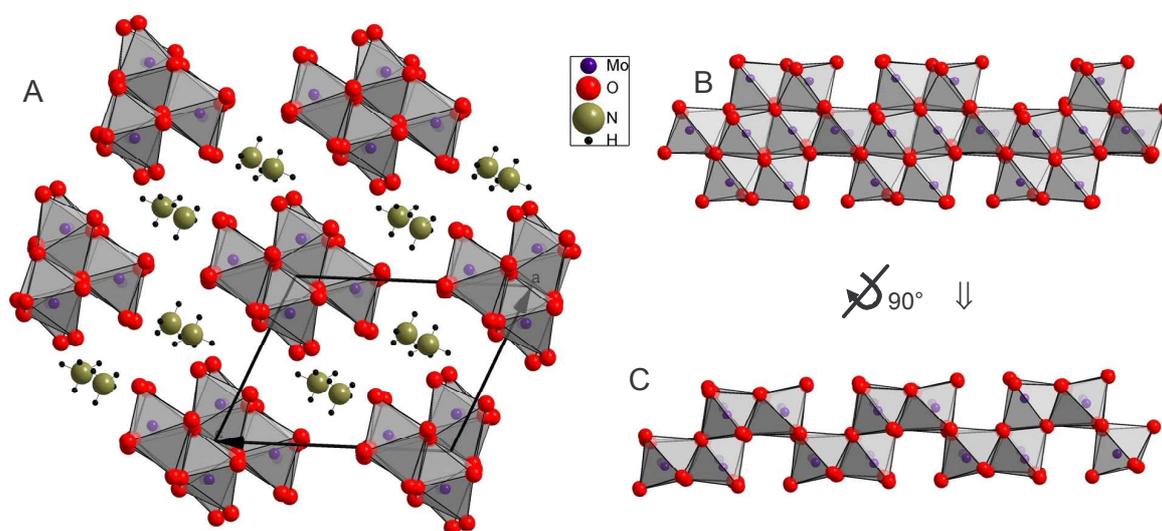


Abbildung 4.3 A) Ausschnitt aus der Struktur des Ammoniumtetramolybdat; Projektion entlang \vec{b} ; Kettenrichtung B) Ausschnitt aus einer Kette C) Ausschnitt aus einer Kette 90° gedreht gegenüber der Ansicht in B)

Diffraktogrammen denen eines Tetramolybdat zuordnen, $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, [ICSD 68562]^[29]. Es handelt sich um ein eindimensionales Polymer, das aus Vierereinheiten von verzerrten, kanten- und eckenverknüpften, Mo-O Oktaedern besteht. In Tabelle A 2, Anhang A, sind die in der Literatur angegebenen Pulverlinien denen aus der Simulation mit Einkristalldaten des Tetramolybdat gegenübergestellt. Der zugehörige Karteieintrag, auf den sich zur Identifizierung des Produktes des zweiten Zersetzungsschritts als Oktamolybdat bezogen wird, ist ICDD-PDF [18-117]. In der Literatur ist ein weiteres Tetramolybdat beschrieben^[29], sowie auch Oktamolybdate^[30,31], in denen Oktamere vorliegen. In Abbildung 4.3 ist die Struktur des Tetramolybdat (4.3A), zusammen mit dem Ausschnitt einer Ketteneinheit zu sehen (Abbildung 4.3B und 4.3C).

4.3.4. Hexagonales und orthorhombisches Molybdäntrioxid

Es sind sechs Modifikationen des Molybdäntrioxids bekannt. Neben dem orthorhombischen α - MoO_3 ^[31] und dem metastabilen, hexagonalem MoO_3 ^[35], existieren zwei Modifikationen, β - und β' - MoO_3 ^[32,33], die mit der monoklinen Modifikation des WO_3 , ein verzerter ReO_3 -Typ strukturverwandt sind, sowie eine monokline Hochdruckmodifikation^[34], die mit dem α - MoO_3 strukturverwandt ist. Das β' - MoO_3 weist eine fehlgeordnete, verzerrte ReO_3 -Struktur auf. α - MoO_3 als die stabilste und in Oxidationsprozessen ausschließlich erhaltene Phase wird in der Literatur größtenteils ohne das Präfix ‚ α ‘, nur mit ‚ MoO_3 ‘ bezeichnet. Zur Unterscheidung der beiden für die Zersetzung von AHM relevanten Molybdäntrioxidmodifikationen werden in dieser Arbeit die Bezeichnungen ‚ α - MoO_3 ‘ und ‚hexagonales MoO_3 ‘ verwendet. Bei dem hexagonalen MoO_3 handelt es sich um eine metastabile Phase. In der Literatur wird es neben der reinen Phase überwiegend als Phase mit Einlagerungen von H_2O und/oder NH_3 besprochen. In Abbildung 4.4A ist eine Projektion der

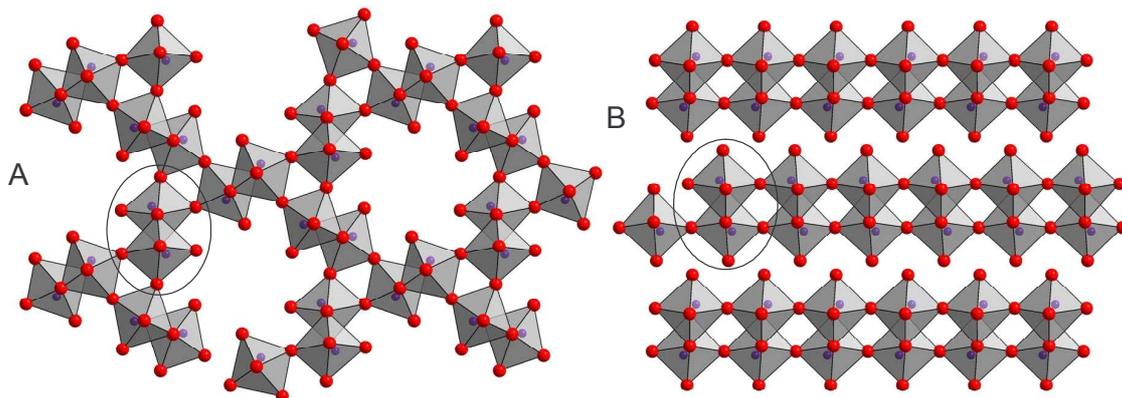


Abbildung 4.4 A) Ausschnitt aus der Struktur des hexagonalen MoO_3 ; Projektion entlang \vec{c} . B) Ausschnitt aus der Struktur des orthorhombischen MoO_3 ; Projektion entlang \vec{c} .

Struktur des hexagonalen MoO_3 zusehen. Der zugrunde liegende Einkristalldatenfile ist [ICSD 62163]. Die, möglicherweise, eingelagerten NH_3 und H_2O Moleküle, die hier nicht mit abgebildet sind, befinden sich in den hexagonalen Kanälen. Als strukturbildende Einheit kann eine Kette kantenverknüpfter, verzerrter Mo-O Oktaeder identifiziert werden. Diese Einheit ist in Abbildung 4.4A besonders hervorgehoben. Die Ketten sind über Eckenverknüpfungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. In Abbildung 4.4B ist eine Projektion der Struktur des α - MoO_3 , [ICSD 35076] zu sehen. Die Struktur ist aus derselben strukturbildenden Einheit, einer Kette kantenverknüpfter, verzerrter Mo-O Oktaeder aufgebaut. Die Einheit ist in Abbildung 4.4B ebenfalls besonders hervorgehoben. Die Ketten sind hier über Ecken zu 2 dimensionalen Schichten verknüpft. In Tabelle A 3, siehe Anhang

A, sind die Bindungslängen und Winkel von hexagonalem MoO_3 und $\alpha\text{-MoO}_3$ gegenübergestellt. Es ergibt sich für die Substanzen, aufgrund ihrer Strukturverwandschaft, eine sehr ähnliche Bindungslängenverteilung. Die in den Studien 4 angegebenen Pulverlinien für die gefundenen hexagonalen Phasen (siehe auch ICDD-PDF [26-78]) lassen sich alle drei mit dem Einkristalldatenfile [ICSD 62163] simulieren. Die in den Studien 4 und 6 angegebenen zwei hexagonalen Phasen lassen sich mit einer Temperaturendeckung des Gitters der hexagonalen Phase beschreiben. Die Gegenüberstellung der Pulverlinien aus der Literatur und denen aus Einkristalldaten simulierten befindet sich im Anhang A, Tabelle A-4.

4.3.5. Weitere Molybdänoxide

Es sind eine Reihe so genannter Suboxide, stöchiometrische Verbindungen, in denen die gemittelte Valenz des Molybdäns kleiner als 6 und größer 4 ist, bekannt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich nicht, wie irrtümlich von einigen Autoren angenommen, um intermediäre Phasen der Reduktion von MoO_3 zu MoO_2 . Das während der Reduktion von MoO_3 bei Temperaturen $> 620\text{ K}$ gebildete Mo_4O_{11} entsteht aus einer zur Bildung von MoO_2 parallelen Festkörperreaktion von MoO_3 mit MoO_2 [36]. Von Mo_4O_{11} sind zwei Modifikationen bekannt. Eine orthorhombische Hochtemperaturphase, $> 880\text{ K}$, $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, und die monokline Tieftemperaturphase, $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [37, 38]. Beide Modifikationen bestehen aus

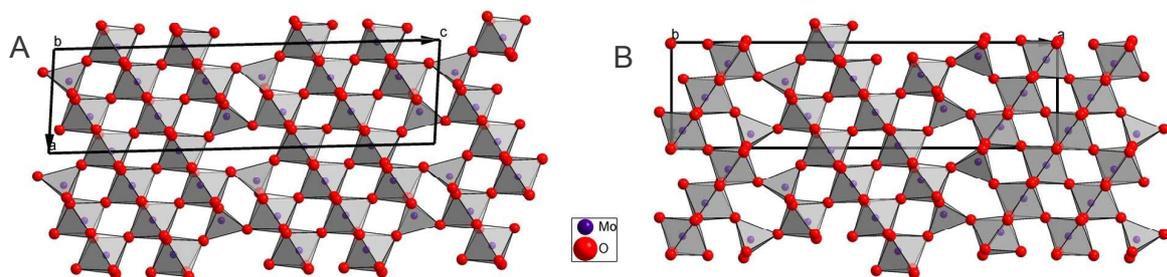


Abbildung 4.5 A) Ausschnitt aus der Struktur des monoklinen (η -) Mo_4O_{11} ; Projektion entlang \vec{b} . B) Ausschnitt aus der Struktur des orthorhombischen (γ -) Mo_4O_{11} ; Projektion entlang \vec{b} .

Einheiten, die dem ReO_3 -Typ entsprechen und über Tetraeder verknüpft sind. ReO_3 ist aus einem 3-dimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter Oktaeder aufgebaut. Die Verknüpfung und die Ausrichtung der ReO_3 -Einheiten zueinander sind in den beiden Modifikationen des Mo_4O_{11} verschieden, wie in Abbildung 4.5A und 4.5B ([ICSD 82363] und [ICSD 36167]) zu sehen ist. Die monokline Modifikation des Mo_5O_{14} [39], ist analog dem Mo_4O_{11} , aus ReO_3 -Einheiten, die über Tetraeder verknüpft sind, aufgebaut. Ebenfalls auf dem ReO_3 -Typ basieren auch die Strukturen von Mo_8O_{23} und Mo_9O_{26} [40]. Bei diesen beiden Phasen handelt es sich um so genannte Magnéli-Phasen. Die Magnéli-Phasen folgen der generellen Formel

M_nO_{3n-1} , (M = Metallion mit der formalen Ladung 6+) und zeichnen sich dadurch aus, daß man, von der Struktur des höchsten Oxides ausgehend, die reduzierten Phasen als Scherstrukturen beschreiben kann. Der Ausbau von Sauerstoffatomen aus dem Gitter führt zur Bildung von kantenverknüpften Oktaedern, die in Ebenen, so genannten Scherebenen, angeordnet sind. Die Strukturen des tetragonalen Mo_5O_{14} ^[41] und des orthorhombischen $Mo_{17}O_{47}$ ^[42] sind aus pentagonalen Einheiten aufgebaut. Abbildung 4.6A zeigt stellvertretend die Struktur des Mo_5O_{14} . Der zugrunde liegende Einkristalldatenfile [ICSD 27202] wurde gemäß den Ergebnissen von A. Blume (2002)^[45] modifiziert. Nähere Angaben zu den Modifikationen befinden sich in Anhang A (Tabellen A 5 und A 6). Die Struktur des

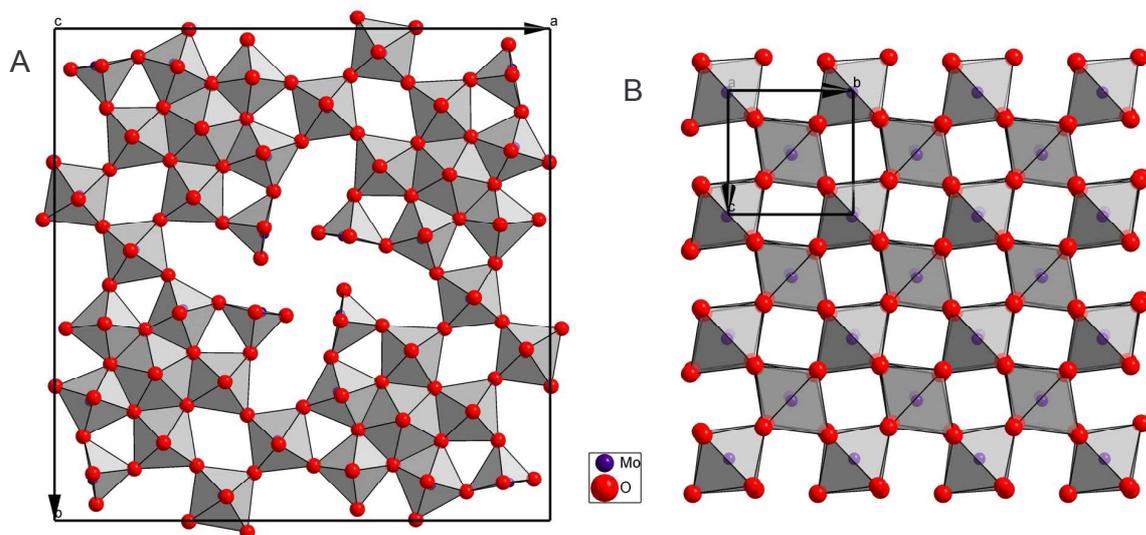


Abbildung 4.6 A) Ausschnitt aus der Struktur des tetragonalen Mo_5O_{14} ; Projektion entlang \vec{c} . B) Struktur des MoO_2 ; Projektion entlang \vec{a} .

$Mo_{18}O_{52}$ ^[43] ist aus α - MoO_3 Einheiten aufgebaut. Gegenüber α - MoO_3 sind Schichteinheiten gegeneinander versetzt. Die Versetzungen werden durch kantenverknüpfte Oktaeder und Tetraeder gebildet. Die Struktur des $Mo_{13}O_{33}$ ^[44] weist α - MoO_3 -Einheiten, ReO_3 -Einheiten und Tetraeder auf. Das MoO_2 kristallisiert in einer leicht verzerrten Rutilstruktur, siehe Abbildung 4.6B.

4.3.6. Vergleiche zwischen den Strukturen der in der Literatur beschriebenen Zersetzungsprodukte

In den Oligomeren der beschriebenen drei Polyoxomolybdate Heptamolybdat, Dekamolybdat und Tetramolybdat findet sich eine gemeinsame strukturelle Einheit, die aber nicht strukturbildend ist. In Abbildung 4.7 sind die drei Oligomere gemeinsam abgebildet und die Struktureinheit ist gekennzeichnet. Diese Einheit ist im Tetramolybdat etwas verzerrt. Zwischen dem Dekamolybdat und dem Tetramolybdat gibt es eine gemeinsame strukturelle

Einheit, die aus zwei Tetrameren besteht. Diese Einheit ist in Abbildung 4.7 gekennzeichnet. Trotz dieser Gemeinsamkeiten finden sich keine strukturellen Beziehungen, anhand derer ein Übergang vom AHM zum ADM oder vom ADM zum ATM beschreibbar wäre. Die Strukturen des hexagonalen MoO₃ und α -MoO₃ weisen die in Kapitel 2.1.2.4 beschriebenen und in Abbildung 4.5 gekennzeichneten strukturbildenden Einheiten, die für beide Strukturen annähernd gleich sind, auf. Ein Übergang vom hexagonalen MoO₃ zum α -MoO₃ ist über die Änderung des Verknüpfungsschemas möglich. Die Ausrichtung der Oktaeder ist für alle Strukturen, unter Ausnahme des AHM, einheitlich. Hier sind die Oktaeder alternierend

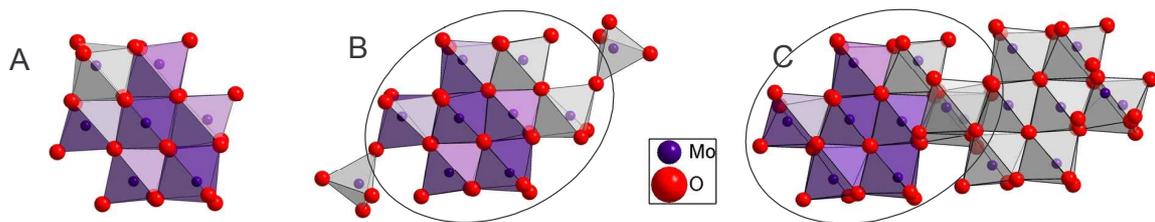


Abbildung 4.7 A) Heptamer; B) Dekamer; C) Ausschnitt aus einer Kette des ATM; die allen drei Oligomeren gemeinsame strukturelle Einheit ist durch die dunkel gefärbten Polyeder hervorgehoben. Die strukturelle Einheit die dem Dekamer und dem ATM gemein ist, ist eingekreist. Für das ATM ist zu berücksichtigen, daß ein Oktaeder der nächsten Einheit überlappt mit einem Oktaeder der bezeichneten Einheit.

angeordnet (siehe Abbildung 4.1). Im ATM sind die Oktaeder leicht gegeneinander verkippt (siehe Abbildung 4.2). Diese Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß alle Übergänge mit Massentransport und Reorganisation der Struktur einhergehen. Der Übergang vom ATM zum hexagonalen MoO₃ oder zum α -MoO₃ ist hierbei mit der größten Umstrukturierung, innerhalb dieser Reihe verbunden. Die Dichte nimmt bei allen Übergängen zu: 2.46 g/cm³ (AHM), 2.84 g/cm³ (ADM), 3.32 g/cm³ (ATM), 3.97 g/cm³ (hexagonales MoO₃) und 4.7 g/cm³ (α -MoO₃). Die Dichte ist hier ohne Berücksichtigung des in den Strukturen gegebenenfalls enthaltenen Ammoniums und Wassers angegeben. Der Polymerisationsgrad, definiert mit der Anzahl terminaler Sauerstoffe pro Molybdänatom, nimmt vom AHM (12/7) zum ADM (20/10) ab. Die Abnahme des Polymerisationsgrades erscheint ungewöhnlich. Modifikationen mit höherem Polymerisationsgrad können allgemein als thermodynamisch stabiler angesehen werden. Sie sind somit als Produkte, im Vergleich zur Ausgangssubstanz, einer Phasenumwandlung wahrscheinlicher. Lässt man das ADM weg, so steigt der Polymerisationsgrad kontinuierlich von 12/7, im AHM zu 5/4, im ATM und schließlich 1/1 für beide Molybdäntrioxide.

Referenzen

1. Hegedüs A.J, Sasvári K., Neugebauer J., *Z. anorg. allg. Chemie*, **293** (1957) 56-83.
2. Onchi M., Ma E., *J. Phys. Chem.*, **67** (1963) 2240-2241
3. Ma E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**(2) (1964) 171-175
4. Ma E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**(5) (1964) 648-653.
5. Schwing-Weill M.-J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **10** (1967) 3795-3798
6. Kiss A.B., Gadó P., Asztalos I., Hegedüs A.J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **66**(3) (1970) 235-249
7. Louisy A., Dunoyer J.M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **67** (1970) 1390-1394
8. Bhatnagar I.K., Chakrabarty D.K., Biswas A.B., *Indian J. Chem.*, **10** (1972) 1025-1028,
9. Hanafi Z.M., Khillia M.A., Askar M.H., *Thermochimica Acta*, **45** (1981) 221-232
10. Isa K., Ishimura H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 3628-3634
11. Topić M., Mogoš-Milanković A., *Chroatica Chem. Acta*, **57**(1) (1984) 75-83
12. Sharma I.B., Batra S., *J. Therm. Anal.* , **34** (1987) 1273-1281
13. Yong W.J., *Thermochimica Acta*, **158** (1990) 183-186
14. Shashkin D.P., Shiryaev P.A., Kutyrev MY., Krylov O.V., *Kin. Catal.* , **34**(2) (1993) 302-306
15. Halawy S.A., Mohamed M.A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* , **58** (1993) 237-245
16. Said A.A., Halawy S.A., *J. Therm. Anal.* , **41** (1994) 1075-1090
17. Said A.A., *Thermochimica Acta*, **236** (1994) 93-104
18. Cabello C.I., Botto I.L., Thomas H.J., *Thermochimica Acta*, **232** (1994), 183-193
19. Bi M., Li H., Pan W.-P., Lloyd W.G., Davis B.H, *Thermochimica Acta*, **284** (1996), 153-160
20. Valmalette J.-C., Houriet R., Hofmann H., Gavarrri J.-R., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* , **34** (1997) 317-329
21. Zhoulan Y., Xinhai L., Qiyuan C., *Thermochimica Acta*, **352-353** (2000) 107-110
22. Thomazeau C., Martin V., Afanasiev P., *Appl. Cat. A*, **199** (2000) 61-72
23. Murugan R., Chang H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **20** (2001) 3125-3132
24. Li C., Zhang H., Wang K., Miao Y., Xin Q., *Applied Spectroscopy*, **74**(1) (1993) 56-61
25. Dieterle M., *In Situ Resonance Raman Studies of Molybdenum Oxide Based Selective Oxidation Catalysts*, Dissertation (2001) Technische Universität Berlin
26. Pope M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Tokyo (1983) S. 81-82
27. Evans H.T. jun., Gatehouse B.M., Leverett P., *J.C.S. Dalton Transfers*, (1975) 505-514
28. Garin J.I., Costamagna j. *Acta Cryst.*, **C44** (1988) 779-782
29. Benchrifa R., Leblanc M., de Pape R., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **26** (1989) 593-601
30. Weakley T.J.R., *Polyhedron*, **1** (1982) 17-19
31. Kihlberg L., *Arkiv för Kemi*, **21** (1963) 357-364
32. Parise J.B., McCarron E.M.III, Sleight A.W., *Materials Research Bulletin*, **22** (1987) 803-811
33. Parise J.B., McCarron III.E.M, Von Dreele R., Goldstone J.A., *Journal of Solid State Chemistry*, **93** (1991) 193-201
34. McCarron E M III, Calabrese J.C., *Journal of Solid State Chemistry*, **91** (1991) 121-125
35. Guo J., Zavalij P., Whittingham M.S., *Journal of Solid State Chemistry*, **117** (1995) 323-332
36. Ressler T., Jentoft R.E., Wienold J., Günter M.M., Timpe O., *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 6360-
37. Magneli A., *Acta Chemica Scandinavica*, **2** (1948) 861-871
38. Knorr R., Mueller U., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **621** (1995) 541-545
39. Portemer F, Sundberg M., Kihlberg L., Figlarz M., *Journal of Solid State Chemistry*, **103** (1993) 403-414
40. Magneli A., *Acta Chem. Scand.*, **2** (1948) 501-517
41. Kihlberg L., *Arkiv för Kemi*, **21** (1963) 427-437
42. Kihlberg L., *Acta Chemica Scandinavica*, **14** (1960) 1612-1622
43. Kihlberg L., *Arkiv för Kemi*, **21** (1963) 443-460
44. Chen S.C., Greenblatt M., *Journal of Solid State Chemistry*, **108** (1994) 366-370
45. Blume A., persönliche Mitteilung

5. Heteropolymolybdaten mit Keggin-Struktur

5.1. Vorbemerkung

Aufgrund ihrer vielfältigen Verwendung in den unterschiedlichsten Bereichen^[1] existiert eine nur schwer zu überschauende Fülle an Veröffentlichungen, die Heteropolymolybdate zum Thema haben. Allein die Veröffentlichungen mit Bezug zur Katalyse betragen ungefähr 700³. In diesem Zusammenhang sei auf einige Übersichtsartikel und Monographien zur Chemie^[2-6], Verwendung^[1] und speziell der Verwendung von Heteropolymetalaten in der heterogenen Katalyse^[7-15] verwiesen.

5.2. Strukturchemie

Heteropolymetalate werden, je nach Koordination der Heteroatome, in drei Klassen unterteilt. Die drei beschriebenen Koordinationen sind die tetraedrische, wie im Keggin-Anion, die oktaedrische, z.B. in den Andersonphasen und die ikosaedrische Koordination der Dodekamolybdometalate $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ (X = Ce, Th, U). Heteropolymetalate mit Keggin-Struktur zeichnen sich durch ein spezielles Dodekamer aus, welches auch als

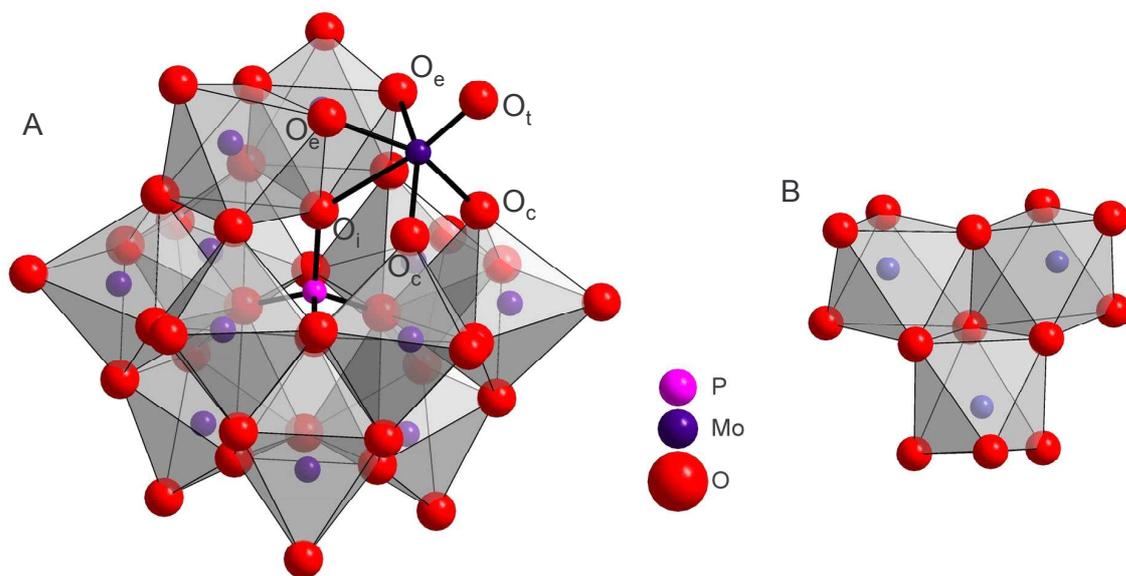


Abbildung 5.1 A) Ansicht eines Keggin-Anion (generiert aus [ICSD 61003]). B) Ansicht einer Triade.

„Keggin-Anion“ bezeichnet wird (Abbildung 5.1A). Die Bezeichnung geht auf J. F. Keggin zurück, der 1934 die Struktur des $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ mit Einkristallröntgenbeugungsaufnahmen geklärt hat.^[16] Das Dodekamer ist aus vier so genannten Triaden, die um das zentrale Heteroatom gruppiert sind, aufgebaut (Abbildung 5.1B). Eine Triade wird aus drei verzerrten, kantenverknüpften Molybdän-Sauerstoff Oktaedern gebildet. Die Triaden untereinander sind

³ ISI Web Search, 1954-2002, (heteropoly OR heteropolyacid OR heteropolymetalate OR Keggin OR HPA OR heteropolymolybdate) AND (catalysis OR catalyst)

über Oktaederecken verknüpft. Für das α -Keggin-Anion sind die Molybdänatome kuboktaedrisch angeordnet. Durch Drehung je einer Triade um 60° ergeben sich, zusammen mit dem α -Keggin-Anion die fünf so genannten Baker-Figgis-Isomere: α -, β -, γ -, δ -, ε -Keggin-Anion. Durch die Drehung einer Triade werden je zwei Triaden über eine Oktaederkante verknüpft. Die Sauerstoffe im Keggin werden unterschieden in O_t , terminaler Sauerstoff, O_e , kantenverknüpfender Sauerstoff⁴, O_c , eckenverknüpfender Sauerstoff⁵ und O_i , der interne Sauerstoff der an das Heteroatom gebunden ist. Die Bindungslänge Mo- O_i zeichnet sich durch ihre Länge, 2,45 Å, aus. Als Heteroatom werden die Atome bezeichnet, die sich in tetraedischer Koordination im Keggin befinden. Heteroatome können sein: Si, P, Ge, Ga, Co, Cu und andere. Die durch Sauerstoff sechsfach koordinierten Metallatome der Triaden werden als Addenda-Atome bezeichnet. Ein Keggin-Anion, aus dem ein bis drei Metallatome nebst den zugehörigen Sauerstoffen O_t und O_e entfernt

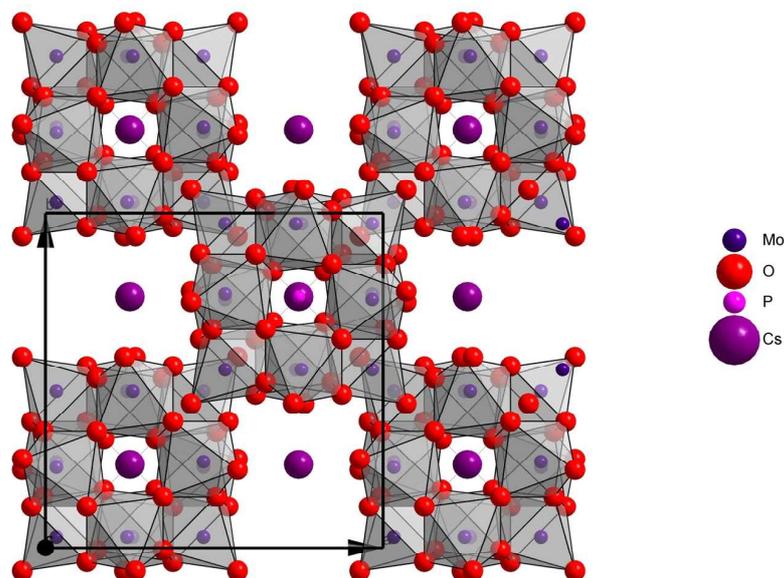


Abbildung 5.2 Ausschnitt aus der Cs-Salz Struktur, $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] Pn\bar{3}m$ (Nr. 224) [ICSD 209]. Projektion entlang \bar{c} .

wurde, wird als lakunares Keggin-Anion bezeichnet. Heteropolymetallate mit Wolfram und Molybdän als Addenda-Atome sind lückenlos mischbar und es existieren die reinen Endglieder^[5]. Addenda-Substituenten können viele verschiedene Metalle sein. In den katalytisch relevanten Materialien wird am häufigsten Vanadium substituiert.

Das Keggin-Anion wird als Primärstruktur bezeichnet. Die gesamte Struktur, Keggin-Anionen zusammen mit den Kationen, die auch als ‚Konterkationen‘ bezeichnet werden, und

⁴ O_e von englisch edge sharing

⁵ O_c von englisch corner sharing

möglichem Strukturwasser, wird als Sekundärstruktur bezeichnet. In Abhängigkeit davon, ob es sich bei den Konterkationen um Protonen oder um andere Kationen handelt, werden die Heteropolymetallate als freie Säure bzw. als Salz bezeichnet. Sind alle Protonen durch Kationen ersetzt, spricht man von einem saturierten Salz. Die Existenz von Mischsystemen, in denen nicht alle Protonen durch Kationen ersetzt sind, wird unterschiedlich beurteilt. Einige Autoren, die hauptsächlich Substanzen mit Cäsium als Konterkation untersuchten, gehen davon aus, daß die beiden Systeme keine Mischkristalle bilden^[17-19]. Substanzen, in denen der Anteil der Konterkationen hoch ist ($> 2/3$), erscheinen in Röntgendiffraktogrammen als einphasig. Für diese Substanzen wird ein ‚Kern-Hülle Modell‘ vorgeschlagen, in dem ein saturiertes Salz den Kern bildet und die freie Säure epitaktisch aufgewachsen ist^[17-20]. Berndt et al. (1998)^[21], schlägt für die Systeme mit hohem Cäsium Anteil ($> 2/3$) ein Mischkristallsystem vor. Substanzen, in denen der Anteil an Konterkationen gering ist, werden, mit einer Ausnahme, als zweiphasige Systeme der freien Säure und einem Salz beschrieben^[17-19,21]. Die Ausnahme bildet eine Studie von Marosie et al. (2000)^[22], in der die Substanz $\text{Cs}_1\text{H}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ einphasig erscheint. Staroverova et al. (1992)^[18] berichtet, daß die Mischkristallbildung zwischen protonierten Substanzen und Salzen von der Kationengröße abhängt. Demnach sind in den Systemen Li-H und Na-H Mischkristalle möglich. Außerdem sind eine Vielzahl von Substanzen mit gemischten Konterkationen bekannt^[2-5]. Die katalytisch relevanten Substanzen der Heteropolymolybdate weisen als Konterkationen meistens Cäsium oder andere Elemente der Alkaligruppe auf und in geringen Anteilen Übergangsmetalle wie z.B. Eisen oder Kupfer. Es handelt sich um nicht völlig saturierte Salze^[7-15]. Die Ausbildung der Sekundärstruktur der Salze und der freien Säuren ist zudem abhängig vom Strukturwassergehalt^[4,15,23]. Als Anhydrid der freien Säure wird in der Literatur sowohl die kristallwasserfreie Substanz bezeichnet, als auch die Substanzen die frei von Struktur- und Kristallwasser sind. Als Strukturwasser wird das konstitutionelle Wasser, das aus der Protonierung resultiert, bezeichnet. Die Protonen liegen als Das Kristallwasser besteht aus den über Wasserstoffbrückenbindungen in die Struktur eingebauten Wassermolekülen^[24]. In Abbildung 5.2 ist die Sekundärstruktur dargestellt, die für die Salze berichtet wird. Die in der Katalyse eingesetzten Cäsium-Salze kristallisieren alle in dieser Struktur^[36]. Ungeachtet der Orientierung der Sauerstoffatome, sind die Keggin-Anionen kubischinnenzentriert angeordnet. Die Kationen sitzen auf allen Kanten- und Flächenmitten.

Der Begriff Tertiärstruktur der Heteropolymetallate mit Keggin-Struktur umfaßt Eigenschaften wie Mikroporosität^[25-27], Oberflächenbeschaffenheit und Adsorptionsverhalten^[7,8,15]. Im Zusammenhang mit den mikroporösen Eigenschaften wird

auch beschrieben, daß polare Moleküle (z.B. Pyridin, Benzen, Alkohole) von den Substanzen absorbiert werden und in die Struktur diffundieren, ohne daß dies eine Änderung der Sekundärstruktur verursacht^[22,26,27]. Dieses Verhalten wird auch als ‚pseudo-liquid phase‘ bezeichnet^[7,22,28-31]. Darüber hinaus wird berichtet daß die Salze in einer Festkörperreaktion bei erhöhter Temperatur Konterkationen tauschen^[32-34].

5.3. Thermische Behandlung

5.3.2. Temperaturabhängige Umwandlungen der Sekundärstruktur

Die Sekundärstruktur der freien Säuren und der Salze hängt von ihrem Kristallwassergehalt ab^[4,15,23]. Das Kristallwasser kann durch thermische Behandlung und teilweise durch Trocknung^[23,35] entfernt werden. Mit steigender Temperatur wird es schrittweise, bis zur kristallwasserfreien Substanz, abgeben. Im letzten Entwässerungsschritt wird in den freien Säuren und den nicht vollständig saturierten Salzen das Strukturwasser abgeben. Die Zersetzungsschritte die in Tabelle 5-1 angegeben sind, entsprechen im Wesentlichen den Ergebnissen verschiedener Untersuchungen^[19,23,24,35,37-41] an $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ und $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot xH_2O$. Die angegebenen Temperaturen sind Richtwerte. Sie variieren über die verschiedenen Studien.

Tabelle 5.1 Zersetzungsschritte der freien Säuren, $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ und $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot xH_2O$

Kristallwassergehalt	30/32-Hydrat	13-14-Hydrat	8-Hydrat	kristallwasserfreie Phase	Phase A (ohne Strukturwasser)	α -MoO ₃ β' -MoO ₃
Bildungstemperatur	-	-	345 K	370 K	550 K	630 K
Symmetrie	$Fd\bar{3}m$	$P\bar{1}$	‚kubisch‘	$R\bar{3}$	$(Pn\bar{3}m)$	$Pbnm$ $P2_1/c$
ICSD Eintrag	61003	31128	-	90636	209	80577 86426

Herzog et al. (1995)^[23] untersuchten das 32-Hydrat und fanden eine Zersetzung zum 8-Hydrat über das 24-Hydrat bei Raumtemperatur. Die Entwässerung des 32-Hydrats zum 13-Hydrat, auch als 14-Hydrat beschrieben, findet meist direkt bei Raumtemperatur statt^[23]. Das 8-Hydrat wird nicht von allen Autoren beschrieben und gilt als metastabil^[23,40,41]. Es finden sich in der Literatur keine Strukturdaten für diese Phase. Langpape et al. (1999)^[19] schlägt vor, das 8-Hydrat als Spezialfall der triklinen Phase mit Vorzugsorientierung nach (110) zu beschreiben. Die Struktur der kristallwasserfreien Phase wurde kürzlich von Marosie et al. (2000)^[22] teilweise⁶ aufgeklärt. Sie ist entgegen früherer Indizierung rhomboedrisch und nicht tetragonal. Die kubische Phase A ist lediglich von Ilkenhans et al. (1995)^[5] als

⁶ nur die Atomlagen des Molybdän

Zersetzungsprodukt der freien Säuren, $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot xH_2O$, unter katalytischen Bedingungen beschrieben worden. Sie ist isostrukturell mit den Alkalisalzen in der kubischen Struktur, $Pn\bar{3}m$, wie sie in Kapitel 5.2 für das Cs-Salz vorgestellt wurde. Ilkenhans ^[5,42] geht davon aus, daß es sich hierbei um ein Vanadylsalz handelt. Eine mit den Alkali-Salzen isostrukturelle Phase der freien Säure ist ansonsten nur von Berndt et al. (1998)^[21,43] mit Elektronenbeugung als geringe Beimengung im 13-Hydrat identifiziert worden. Alle übrigen Autoren berichten von einer direkten Zersetzung der kristallwasserfreien Phase in die Molybdänoxide. Dabei detektieren einige Autoren ein Gemisch aus β' - MoO_3 und α - MoO_3 ^[39,44]. Das β' - MoO_3 wandelt sich bei höheren Temperaturen in α - MoO_3 um. Darüber hinaus wird aufgrund von IR- und Raman- Untersuchungen die Bildung einer nicht näher definierten oxidischen Phase $PMo_{12}O_{38,5}$ vor der Bildung der Molybdänoxide angenommen^[37,39,45]. Der Verbleib des Phosphors und des Vanadiums nach dem letzten Zersetzungsschritt ist nicht geklärt. Bondareva et al. (1994)^[37] und Popova et al. (1994)^[45] nehmen aufgrund von IR- und Raman Messungen die Bildung von röntgenamorphem $(MoO_2)_2P_2O_7$ an. Die Re-Hydratisierung der kristallwasserfreien Phase^[35,38,46], aber auch von oxidischen Zersetzungsprodukte unter Zurückbildung der Keggin-Anionen in die Hydratphasen, wird berichtet.^[24,37,39,44,47] Bondareva et al. (1997)^[24] untersuchten die thermische Zersetzung in Wasserstoff und in einer Atmosphäre mit 5 vol.% H_2O in Helium. Die Abweichungen von dem in Tabelle 5-1 gegebenen Schema sind für die wasserhaltige Atmosphäre gering. In reinem Wasserstoff wird nach Zersetzung des Anhydrids in eine überwiegend röntgenamorphe Phase die Reduktion bis zum reinen Molybdän beobachtet.

Die für die Katalyse relevanten Alkali-Salze, werden in den untersuchten Temperaturbereichen, Raumtemperatur bis ~ 770 K, als überwiegend stabil beschrieben^[17,18]. Es findet lediglich eine teilweise Zersetzung der nicht vollständig saturierten Salze in die Molybdänoxide statt^[48,49]. Mestl et al. (2001)^[50] und Berndt et al. (1998)^[21,43] beschreiben, daß es ausgehend von dem Modell der Mischkristallbildung im System Cäsium-Protonen unter katalytischen Bedingungen zu einer Disproportionierung der teilweise saturierten Salze in eine saturierte Phase und eine freie Säure kommt. Die freie Säure wird, wie in dem im Kapitel 5.2 beschriebenen Kern-Hülle Modell, auf dem Salz stabilisiert.

5.3.3. Temperaturabhängige Umwandlungen der Primärstruktur

Neben Untersuchungen zu Veränderungen in der Sekundärstruktur, wie sie in Kapitel 5.3.2 vorgestellt wurden, existiert eine Vielzahl an Studien, die sich mit Veränderungen der primär Struktur, also dem Keggin-Anion und seiner Stabilität, beschäftigen.

Mehrere Autoren berichten, daß die Molybdänatome^[46,48,49,50-52] sowie die auf Addenda-Plätzen das Molybdän substituierenden Vanadiumatome^[33, 40,50,52-55] bei erhöhter Temperatur (> 570 K) und/oder katalytischen Bedingungen migrieren. Einige Autoren nehmen an, daß Sie auf kationische Positionen in der Sekundärstruktur migrieren^[33,48,51]. Zwei Untersuchungen belegen, daß das Molybdän unter katalytischen Bedingungen aus dem Katalysator verloren geht^[56,57]. Die Bildung von Vandylspezies in der Sekundärstruktur der Salze, als Folge der Migration des Vanadium, wird von mehreren Autoren berichtet^[33,54]. Ilkenhans et al. (1995)^[40], der die Bildung einer kubischen Phase in der Struktur der Alkali-Salze ($Pn\bar{3}m$) bei der thermischen Behandlung von freien Säuren mit Vanadium berichtet, geht davon aus, daß es sich bei dieser Spezies um ein Vanadylsalz handelt. Die Bildung von Vanadylsalzen, durch die Migration der Vanadiumatome aus dem Keggin-Anion, ist auch von Marchal-Roch et al. (2000a/2000b/2001)^[32,33,55] berichtet worden. Die Bildung von Molybdenylsalzen wird hingegen nicht beschrieben. Im Zusammenhang mit den migrierten Addenda-Atomen wird auch der Zustand der Keggin-Anionen diskutiert. Einige Autoren gehen von einer Restrukturierung aus, die, trotz fehlender Addenda-Atome, intakte Keggin-Anionen gewährleistet^[33,54,55]. Die Migration von Addenda-Atomen wird aber auch für den teilweisen oder völligen Zusammenbruch der Keggin-Anionen und die Bildung von Molybdänoxiden verantwortlich gemacht^[49,50,56]. Daß es bei erhöhter Temperatur und/oder unter katalytischen Bedingungen zu einer teilweisen Zersetzung, Bildung von lakunaren Spezies oder aber der vollständigen Zersetzung der Keggin-Anionen kommt, wird auch unabhängig von der Migration der Addenda-Atome berichtet^[45,50,58-60]. Als Zersetzungsprodukte werden die Oxide, lakunare Keggin-Anionen und nicht näher definierte zersetzte Keggin-Anionen angegeben. Mestl et al. (2001)^[50] und Lee et al. (2001)^[59] berichten über die Bildung von intermediären Oligomeren, wie Hepta- und Oktamere, bevor es zur Bildung der Molybdänoxide kommt.

5.4. Struktur-Aktivitäts Beziehungen

Im Folgenden werden Struktur-Aktivitäts-Beziehungen in Partialoxidationsreaktionen, die die primäre Struktur betreffen, vorgestellt. Andere durch Heteropolymolybdate katalysierte Reaktionen, sowie der Einfluss der Zusammensetzung^[20,29,30,57,61-63] werden nicht besprochen.

Die Aussagen zu den Struktur-Aktivitäts-Beziehungen, die sich in der Literatur finden, lassen sich in vier verschiedene Ansätze gliedern:

- 1) Das intakte Keggin-Anion ist die katalytisch aktive Spezies^[20,31,53,64-67]. Diese Aussage beinhaltet, daß beobachtete Veränderungen des Keggin-Anions für die Deaktivierung der Katalysatoren verantwortlich gemacht werden^[56].
- 2) Das zersetzte Keggin-Anion ist die aktive Spezies^[45,50,58-60]. Als Zersetzungsprodukte werden Oligomere^[50,59] und nicht näher definierte Spezies angeführt^[45,54,58,60].
- 3) Die aus dem Keggin migrierten Addenda-Atome, Molybdän oder Vanadium, bilden die aktive Spezies^[48,49,51,52,55,68] bzw. die so gebildeten Vanadylsalze^[33,40,46,54]. Der Zustand der Keggin-Anionen bleibt entweder unberücksichtigt,^[40,49,48] gilt als intakt^[33,54,55] oder als teilweise zersetzt bzw. lakunar^[46,51,52,68].
- 4) Unabhängig von den Betrachtungen zur Rolle der primären Struktur wird berichtet, daß es sich bei dem aktiven Katalysator um ein teilweise reduziertes System handelt^[56,53,59,54,52].

Referenzen

1. Katsoulis D.E., *Chem. Rev.*, **98** (1998) 359-387
2. Pope M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Inorganic Chemistry Concepts*, **8** (Hrsg.: Jørgensen C.K., Lippert M.F., Lippard S.J., Margrave J.L., Niedenzu K., Nöth H., Parry R.W., Yamatera H.) Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo (1983)
3. Pope M.T., Müller A., *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity, Topics in Molecular Organization and Engineering*, Vol. 10 (Hrsg.: Lipscomb W.N., Maruani J.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London (1994)
4. Tsigdinos G.A., *Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten in Topics in Current Chemistry*, **76** (1987) 1-64
5. Weakley J.R., *Some Aspects of Heteropolymolybdates and Heteropolytungstates in Structure and Bonding*, **18** (1974) 131-176
6. Haber J. in *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. **19** (Hrsg.: Braithwaite E.R., Haber J.) Kluwer, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo (1994) S. 477-617
7. Mizuno N., Misono M., *Chem. Rev.*, **98** (1998) 199-217
8. Misono M., *Chemical Communications*, (2001) 1141-1152
9. Moffat J.B., *Applied Catalysis A: General*, **146** (1996) 65-86
10. Misono M., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **29**(2&3) (1987) 269-321
11. Mizuno N., Misono M., *Journal of Molecular Catalysis*, **86** (1994) 319-342
12. Misono M., Nojiri N., *Applied Catalysis*, **64** (1990) 1-30
13. Mizuno N., Misono M., *Current Opinion in solid State & Materials Science*, **64** (1990) 84-89
14. Okuhara T., Mizuno N., Misono M., *Applied Catalysis A: General*, **222** (2001) 63-77
15. Okuhara T., Mizuno N., Misono M., *Advances in Catalysis*, **41** (2001) 443-673
16. Keggin J.F., *Proc. Roy. Soc. A*, **144** (1934) 75-100
17. Black J.B., Clayden N.J., Gai P.L., Scott J.D., Serwicka E.M., Goodenough J.B., *Journal of Catalysis*, **106** (1987) 1-15
18. Staroverova I.N., Kuttyrev M. Yu., Stakheev A.Yu., *Kinetics and Catalysis*, **33**(1) (1992) 127-132

19. Langpape M., Millet J.M.M., Ozkan U.S., Boudeulle M., *Journal of catalysis*, **181** (1999) 80-90
20. Black J.B., Scott J.D., Serwicka E.M., Goodenough J.B., *Journal of Catalysis*, **106** (1987) 16-22
21. Berndt S., Herein D., Zemlin F., Beckmann E., Weinberg G., Schuetze J., Mestl G., Schloegel R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**(5) (1998) 763-774
22. Marosi L., Cox G., Tenten A., Hibst H., *Catalysis Letters*, **67** (2000) 193-196
23. Herzog B., Bensch W., Ilkenhans Th., Schlögl R., *Catalysis Letters*, **20** (1993) 203-219
24. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Maksimovskaya R.I., Plyasova L.M., Litvak G.S., Burgina E.B., *Kinetics and Katalysis*, **38**(1) (1997) 106-111
25. McGarvey G.B., Moffat J.B., *Journal of Catalysis*, **130** (1991) 483-497
26. Moffat J.B., *Journal of Molecular Catalysis*, **52** (1989) 169-191
27. McMonagle J.B., Moffat J.B., *Journal of Colloid and Interface Science*, **101**(2) (1984) 479-488
28. Nishimura T., Okuhara T., Misono M., *Chemistry Letters*, (1991) 1695-1698
29. Mizuno N., Watanabe T., Mori H., Misono M., *Journal of Catalysis*, **123** (1990) 157-163
30. Misono N., Sakata K., Yoneda Y., *Proceedings, 7th Int. Congr. Catal.*, Tokyo, (1980) 1047-1059
31. Misono M., Mizuno N., Katamura K., Kasai A., Konishi Y., Sakata K., Okuhara T., Yoneda Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 400-406
32. Marchal-Roch C., Laronze N., Villanneau R., Guillou N., Teze A., Herve G., *Journal of Catalysis*, **190** (2000a) 173-181
33. Marchal-Roch C., Laronze N., Guillou N., Teze A., Herve G., *Applied Catalysis A*, **199** (2000b) 33-44
34. McGarvey G.B., Moffat J.B., *Journal of Catalysis*, **128** (1991) 69-83
35. Jerschke H.-G., Alsdorf E., Fichtner H., Hanke W., Jancke K., Öhlmann G., *Z. anorg. allg. Chemie*, **526** (1985) 73-85
36. Brown G.M., Noe-Spirlet M.-R., Busing W.R., Levy H.A., *Acta Cryst.*, **B33** (1977) 1038-1046
37. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Maksimovskaya R.I., Plyasova L.M., Ziborov A.V., Litvak G.S., Detusheva L.G., *Kinetics and Katalysis*, **35**(1) (1994) 114-119
38. Fournier M., Feumi-Jantou C., Rabia C., Herve G., Launay S., *J. Mater. Chem.*, **2**(9) (1992) 971-978
39. Marosi L., Platero E.E., Cifre J., Arean C.O., *Journal of Materials Chemistry*, **10** (2000) 1949-1955
40. Ilkenhans Th., Herzog B., Braun Th., R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, **153** (1995) 275-292
41. Cadot E., Marchal C., Fournier M., Tézé A., Hervé G. in *Topics in Molecular Organization and Engineering*, Vol. 10 (Hrsg.: Lipscomb W.N., Maruani J.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1994) S.315-326
42. Ilkenhans, T., *Zu den Strukturen katalytisch aktiver Mo-Heteropolysäuren*; Dissertation, (1995) Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt / Main
43. Berndt S., Herein D., Zemlin F., Beckmann E., Weinberg G., Schuetze J., Mestl G., Schloegel R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**(5) (1998) 763-774
44. Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., Bettahar M.M., Launay S., Fournier M., *Journal of Catalysis*, **164** (1996) 16-27
45. Popova G.Y., Andrushkevich T.V., *Kinetics and Catalysis*, **35**(1) (1994) 120-123
46. Bayer R., Marchal C., Liu F.X., Teze A., Herve G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **110** (1996) 65-76
47. Fricke R., Jerschke H.-G., Öhlmann G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, **82** (1986) 3479-3490
48. Albonetti S., Cavani F., Trifiro F., Gazzano M., Koutyrev M., Aissi F.C., Aboukais A., Guelton M., *Journal of Catalysis*, **146** (1994) 491-502
49. Marosi L., Cox G., Tenten A., Hibst H., *Journal of Catalysis*, **194** (2000) 140-145
50. Mestl G., Ilkenhans T., Spielbauer D., Dieterle M., Timpe O., Kröhnert J., Jentoft F., Knözinger H., Schlögl, *Applied Catalysis A: General*, **210** (2001) 13-34

51. Cavani F., Etienne E., Mezzogori R., Pigamo A., Trifiro F., *Catalysis Letters*, **75**(1-2) (2001) 99-105
52. Cavani F., Mezzogori R., Pigamo A., Trifiro F., Etienne E., *Catalysis Today*, **71** (2001) 97-110
53. Mizuno N., Suh D.-J., Han W., Kudo T., *Journal of Molecular Catalysis A*, **114** (1996) 309-317
54. Marchal-Roch C., Bayer R., Moisan J.F., Teze A., Herve G., *Topics in Catalysis*, **3** (1996) 407-419
55. Marchal-Roch C., Millet J.-M.M., *C.R. Acad. Sci.*, **C4** (2001) 321-329
56. Watzenberger O., Emig G., Lynch D.T., *Journal of Catalysis*, **124** (1990) 247-258
57. Haeberle T., Emig G., *Chem. Eng. Technol.*, **11** (1988) 392-402
58. Melsheimer J., Mahmoud S.S., Mestl G., Schlögl R., *Catalysis Letters*, **60** (1999) 103-111
59. Lee, K.E., Melsheimer, J., Berndt, S., Mestl, G., Schlögl, R., Köhler, K., *Applied Catalysis A: General*, **214** (2001) 125-148
60. Orita H., Hayakawa T., Shimizu M., Takehira K., *Applied Catalysis A*, **77** (1991) 133-140
61. Brückmann K., Haber J., Lalik E., Serwicka E.M., *Catalysis Letters*, **1** (1988) 35-40
62. Akimoto M., Ikeda H., Okabe A., Echigoya E., *Journal of Catalysis*, **89** (1984) 196-208
63. Ai M., *Journal of Catalysis*, **71** (1981) 88-98
64. Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., *Applied Catalysis A: General*, **118** (1994) L1-L4
65. Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., *Applied Catalysis A: General*, **128** (1995) L165-L170
66. Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1994, 1411-1412
67. Staroverova I.N., Kuttyrev M.Yu., Khvtisiashvili L.G., *Kinetics and Katalysis*, **27**(3) (1985) 596-602
68. Centi G., Lena V., Trifiro F., Ghoussoub D., Aissi C.F., Guelton M., Bonnelle J.P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(15) (1990) 2775-2782

6. Experimentelles

6.1. Röntgenabsorptionsspektroskopie

6.1.2. Theoretische Grundlagen

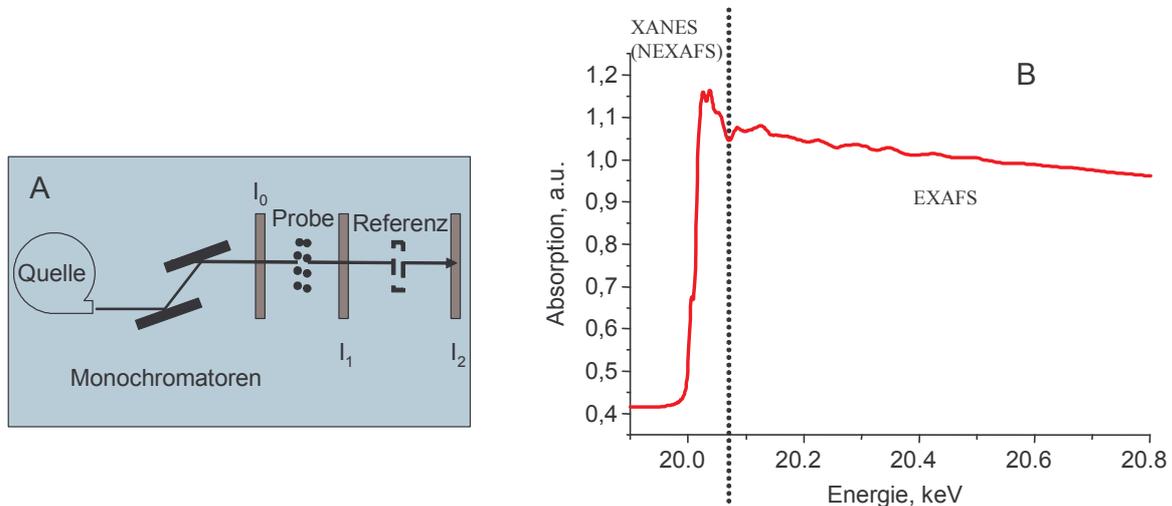


Abbildung 6.1 A) Schematische Darstellung eines experimentellen Aufbaus zur Messung der energieabhängigen Röntgenabsorption. B) Beispiel für ein Röntgenabsorptionsspektrum im harten Röntgenbereich. (Es handelt sich um ein Spektrum von $\alpha\text{-MoO}_3$.)

In Abbildung 6.1 ist schematisch der Aufbau eines Röntgenabsorptionsexperimentes (6.1A) zusammen mit einem Absorptionsspektrum, wie es beispielhaft für Absorptionsmessungen im harten ($> 3\text{-}5\text{ keV}$) Röntgenbereich zu erwarten ist (6.1B), gezeigt. Die Absorption ist definiert als,

$$\mu(E)_d = \ln \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

I_0 = Intensität vor der Probe, I = Intensität hinter der Probe, $\mu(E)_d$ = Absorption (energieabhängig) bei Durchdringung einer Strecke d im Material.

Die Höhe der Absorptionskante ist eine Funktion des durchstrahlten Materials und kann näherungsweise beschrieben werden mit

$$\mu_x = \frac{m_s \sum w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i}{A}, \quad (2)$$

m_s = Masse des Materials, w_i = Gewichtsprozent des Elements i , $(\mu/\rho)_i$ = Massenabsorptionskoeffizient des Elements mit μ = linearer Absorptionskoeffizient, ρ = Dichte des Elements, i , μ_x = totale Absorption über die gesamte Dicke der Probe.

Die Massenabsorptionskoeffizienten $(\mu/\rho)_i$ sind energieabhängig. Sie sind für nahezu alle ($Z \leq 92$) Elemente tabelliert^[1]. Innerhalb des Absorptionsspektrums können zwei Bereiche, wie

in Abbildung 6.2B angedeutet, unterschieden werden. Der so genannte NEXAFS- (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) oder XANES- (X-ray Absorption Near Edge Structure) Bereich liegt nahe der Absorptionskante. Dieser Bereich wird von inneratomaren Übergängen und Vielfachstreuprozessen^[2] dominiert. Die Bezeichnung ‚NEXAFS‘ wird vornehmlich für Experimente im weichen Röntgenbereich (0.1-2 keV) benutzt und ‚XANES‘ für Experimente im harten Röntgenbereich. Der weitere Verlauf des Absorptionsspektrums wird als EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet. Der Übergang zwischen den Bereichen XANES und EXAFS ergibt sich aus der Energie, bei der die Einfachstreuprozesse überwiegen ($\sim 45 \text{ eV}$)^[3]. Die Lage der Absorptionskante ist von der Ordnungszahl der Absorberatome abhängig. Eine Verschiebung der Kantenlage zu höheren Energien entspricht einem oxidierten Zustand und umgekehrt die Verschiebung zu niedrigen Energien, einem reduzierten Zustand. Die Verschiebung wird in Relation zur Kantenlage des neutralen Zustandes, E_0 , definiert als: $\Delta E = E_o - E_k$, $E_k =$ Kantenlage. Mit Hilfe von Referenzmaterialien ist eine Bestimmung des Redoxzustandes der Absorberatome möglich^[4].

Die Energie, bei der die sprunghafte Änderung der Absorption stattfindet, entspricht der benötigten Energie zur Anregung eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand. Ist die Energie des Röntgenstrahls größer als die Bindungsenergie des Grundzustands des Elektrons, wird dieses über die Fermikante angeregt und verhält sich wie ein ‚freies‘ Elektron im Festkörper. Die Kanten werden entsprechend den Energiezuständen der Elektronen im Atom als K (1s), L₁, L_{2,3} (2s, 2p), M₁, M_{2,3}, M_{4,5} (3s, 3p, 3d) (usw.) –Kanten benannt. Der lineare Absorptionsfaktor, μ , ist direkt proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird beschrieben durch *Fermis-Golden Rule*.

$$\mu \propto \sum_f \left| \langle \Psi_f | p \cdot A(r) | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3)$$

μ = Linearer Absorptionskoeffizient, Ψ_i , Ψ_f = Wellenfunktion des Elektrons im Grund- und Endzustand, mit den Energien E_i und E_f , p = Dipolmatrixelement, $A(r)$ = Vektorpotential des einfallenden Strahls

Wesentlich für die Absorptionsspektroskopie ist, daß der Endzustand des angeregten Elektrons in die Wahrscheinlichkeit eingeht. Der Endzustand des ‚freien‘ Elektron im Festkörpers wird durch die lokale Umgebung des Absorberatoms bestimmt. Neben der hier beschriebenen Absorption durch die Anregung von Elektronen, findet immer auch Absorption durch elastische und inelastische Streuprozesse statt.

Die so genannte EXAFS, die Modulation des Absorptionskoeffizienten etwas oberhalb der Kante, beinhaltet den oben erwähnten Einfluß der das Absorberatom umgebenden Nachbaratome. In ihr sind strukturelle Informationen, Bindungslängen bzw. interatomare Abstände und Koordinationszahlen, sowie Informationen über die Art der Nachbaratome enthalten. Um die EXAFS entsprechend auf ihren Informationsgehalt hin analysieren zu können, findet zunächst eine Datenreduktion statt. Diese beinhaltet Prozeduren zum Untergrundabzug, zur Normierung und zur Konvertierung in den k -Raum^[5]. Letzteres geschieht gemäß:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2} (h\nu - E_k)} . \quad (4)$$

m = Masse des Elektrons, h = Planck'sche Konstante, E_k = Kantenlage

Zur Ermittlung der Kantenlage, E_k , existiert kein einheitliches Verfahren. Es werden unterschiedliche Kriterien zur Definition herangezogen, wie die Lage von Wendepunkten auf der Kante, der erste Anstieg der Absorption oder das erste Maximum in der XANES. Das in den k -Raum konvertierten Spektrum wird im Bereich der EXAFS weiter bearbeitet. Die Grenzen dieses Bereichs sind nicht streng definiert. Sie hängen von der Qualität der Spektren und der Wahl des Überganges von XANES zu EXAFS ab. Die normierte, atomare Absorption, μ_0 , wird im Bereich der EXAFS abgezogen. Die atomare Absorption ist definiert als die Absorption, die ohne den Einfluss umgebender Atome zu erwarten wäre, also der Absorption, die der eines idealen einatomigen Gases entspricht. Sie wird üblicherweise anhand der Spektren bestimmt. Dies geschieht unter Berücksichtigung von zwei Kriterien: **1.** Beiträge, die einem atomaren Abstand $< 1 \text{ \AA}$ entsprechen, sollen minimiert werden, da sie theoretisch nicht zu beschreiben sind. **2.** Beiträge, die zur EXAFS gehören, sollten nicht beeinflusst werden. Das Auftreten von Beiträgen $< 1 \text{ \AA}$ wird von einigen Autoren als AXAFS (Atomic X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet und in speziellen theoretischen Ansätzen behandelt^[6]. Die Anpassung von μ_0 nach den genannten zwei Kriterien erfolgt meist mittels eines kubischen Splines. Das nach Abzug der atomaren Absorption erhaltene Spektrum, $\chi(k)$, ist definiert als:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} .. \quad (5)$$

Die Fouriertransformation der $\chi(k)$ gemäß,

$$\text{FT}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (6)$$

führt zur so genannten Paarkorrelationsfunktion oder radialen Verteilungsfunktion (RDF, radial distribution function), siehe Abbildung 6.3A und 6.3B. Bei der Benutzung des Begriffs ‚radiale Verteilungsfunktion‘ ist zu berücksichtigen, daß sich die Amplitude der Einhüllenden aus einer Addition von Wellen ergibt. Hierbei kommt es aufgrund von Phasenverschiebungen zu positiven und negativen Interferenzen. Es handelt sich also eher um eine *pseudo radiale* Verteilungsfunktion. Die Einhüllende ist definiert als: $\text{Einhüllende} = \sqrt{\text{Im}^2 + \text{Re}^2}$. Um Abbrucheffekte in der Fouriertransformation zu verringern, wird der Bereich der $\chi(k)$ mit einer Fensterfunktion gewichtet.

In Gleichung 6 ist die EXAFS Formel in ihrer gebräuchlichen Form zur Beschreibung der $\chi(k)$ gegeben.^[7]

$$\chi(k) = \sum_R S_0^2 N_R \frac{|f(k)|}{kR^2} \times \sin(2kR + 2\delta_c) e^{-2R/\lambda(k)} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad (6)$$

S_0 = Berücksichtigung von ‚Viel-Teilcheneffekten‘ am Adsorberatom, N = Anzahl der rückstreuenden Atome mit dem Abstand R , $f(k)$ = Rückstreuamplitude, $\lambda(k)$ = freie Weglänge der Elektronen, σ = Debye-Waller Faktor

In der EXAFS-Formel wird über die Beiträge einzelner Streupfade summiert. Ein Streupfad ist über die Anzahl N der Atome eines Elementes mit der Rückstreuamplitude $f(k)$ dem Abstand R und der Phasenverschiebung δ_c definiert. Handelt es sich um den Prozess einer einfachen Rückstreuung der auslaufenden Elektronenwelle um 180° , so spricht man von Einfachstreupfaden (SS, single scattering paths). Sind mehrere Rückstreuer involviert, spricht man von Mehrfachstreupfaden (MS, multi scattering path). Des Weiteren geht die thermische und statische Fehlordnung der Rückstreuatome mit in die Gleichung ein. Sie wird repräsentiert durch den Debye-Waller Faktor, σ , der in erster Näherung eingeht mit $e^{-2\sigma^2 k^2}$ ⁷. In ihm werden die Korrelationen der thermischen Bewegungen der an einem Streuprozess beteiligten Atompaaire berücksichtigt. Die thermische Anregung der Atome wird zumeist mit dem Debye-Model beschrieben. Daraus resultiert die Angabe von Debyetemperaturen als Maß für die Fehlordnung. Intensitätsverluste durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen und Vielteilcheneffekte am Adsorberatom sind ebenfalls in der EXAFS Formel berücksichtigt. Die Rückstreuamplitude, $f(k)$, und die Phasenverschiebung am streuenden Atom sind Element spezifisch und energieabhängig. Zur Simulation eines experimentellen

⁷ Annahme einer gausartigen (harmonischen) Verteilungsfunktion für die Fehlordnung

EXAFS Spektren müssen sie bekannt sein. Man erhält sie aus Referenzspektren von ‚einfachen‘ Materialien bekannter Struktur. Heutzutage existieren zuverlässige Programme (Datenbanken), die die Funktionen für $\delta(k)$, $f(k)$ und $\lambda(k)$ zur Verfügung stellen. Meistens findet eine Multiplikation mit k^2 oder k^3 der $\chi(k)$ statt. Hierdurch werden Beiträge bei höheren k -Werten stärker gewichtet um das $1/k^2$ -Verhalten der Rückstreuungsfunktionen und das $1/k$ Verhalten der EXAFS-Formel auszugleichen und somit die Oszillationen bei höheren k -Werten hervorzuheben. Durch einen Vergleich der Fouriertransformierten gewichteter und ungewichteter $\chi(k)$ können so Beiträge, bzw. Streupfade, von schweren Streuern identifiziert werden.

Aufgrund der kontinuierlich durchstimmbaren Energie, die für die Aufnahme eines EXAFS-Spektrums notwendig ist, sowie der benötigten hohen Intensität, werden XAS-Experimente zum größten Teil an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. Laborgeräte, die über Drehanoden verfügen und einen eingeschränkten Energiebereich abdecken, sind erhältlich. Die Aufnahme eines Spektrums mit solchen Röntgenstrahlungsquellen benötigt mehrere Stunden bis Tage. Die Durchführung von in situ Experimenten ist daher nur an Synchrotronstrahlungsquellen möglich.

6.1.3. Datenauswertung

Die Analyse der Röntgenabsorptionsspektren erfolgte mit der Software WinXAS2.0^[8].⁸ Die Software ermöglicht alle gängigen Verfahren zur Datenreduktion, von der Energiekalibrierung bis zur Fouriertransformation. Sie bietet interne Schnittstellen zur Benutzung der Programme Atoms 3.0^[9] und FEFF7.0^[10]. Atoms 3.0 berechnet aus Einkristallstrukturdaten Cluster von beliebiger Größe um ein Zentralatom, welches aus den Strukturdaten frei wählbar ist. Die von Atoms 3.0 berechneten Daten dienen als Eingabe für FEFF7.0. FEFF7.0 berechnet aus den Klusterdaten alle möglichen Einfach- und Vielfachstreupfade, und stellt die Phasenverschiebung, $\delta(k)$, die Rückstreuamplitude, $f(k)$, und die freie Weglänge der Elektronen, $\lambda(k)$, für Simulation der $\chi(k)$ bereit. Diese werden von WinXAS2.0 zur Simulation von Radialen-Verteilungsfunktionen oder der $\chi(k)$ eingesetzt. Dies geschieht auf Grundlage der EXAFS-Formel, wie sie in Gleichung 6 gegeben ist. Für eine Simulation müssen Werte für σ , beziehungsweise der Debyetemperatur, angegeben werden. Die Streupfade können an experimentelle Daten angepasst werden und so strukturelle Parameter verfeinert werden. Bei der Anpassung können pro Einfachstreupfad die Koordinationszahl, CN , der Abstand, R , der Debye-Waller-Faktor, σ , bzw. die

⁸ Die Definition des Residuum befindet sich in Anhang B

Debyetemperatur, θ , und ein E_0 als freie Parameter definiert werden. E_0 , ist hier ein Korrekturterm für die berechneten Phasenverschiebungen der Streupfade und mögliche Abweichungen von der bestimmten Kantenlage. Als globaler Parameter kann das S_0^2 zur Verfeinerung freigegeben werden. Die Anpassung erfolgt mit einer Least-Square-Routine.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren sind anhand von Referenzspektren einer Molybdänfolie energiekalibriert. Der Untergrundabzug und die Normierung erfolgte durch Anpassung von Polynomen 1. Grades an den Vorkantenbereich und den EXAFS-Bereich. Als E_0 zur Konvertierung in den k -Raum ist ausschließlich der zweite Wendepunkt in der Absorptionskante benutzt worden. Als E_0 zur Bestimmung der relativen Änderung der Kantenlage wurde auch das erste Maximum in der XANES herangezogen. Zur Bestimmung des Beitrages der atomaren Absorption, μ_0 , dienten ausschließlich kubische Splines (7 Splines). Die Kriterien für die Anpassung von μ_0 entsprachen den in Kapitel 6.1.2 vorgestellten. Alle $\chi(k)$ wurden mit k^3 gewichtet. Als Fensterfunktion zur Wichtung der $\chi(k)$, um Abbrucheffekte in der Fouriertransformation zu minimieren, ist eine Besselfunktion benutzt worden.

An die experimentellen Spektren von MoO_3 (α - und hexagonal) und die experimentellen Spektren der Heteropolysäuren sind theoretisch berechneter Streupfade an die $FT(\chi(k)*k^3)$ angepasst worden. Die theoretischen Streupfade wurden mit FEFF7.0 berechnet. Auf die Parameter der Anpassungen, die eingesetzten Streupfade und die zugrunde liegenden Einkristallstrukturdaten wird entsprechend verwiesen.

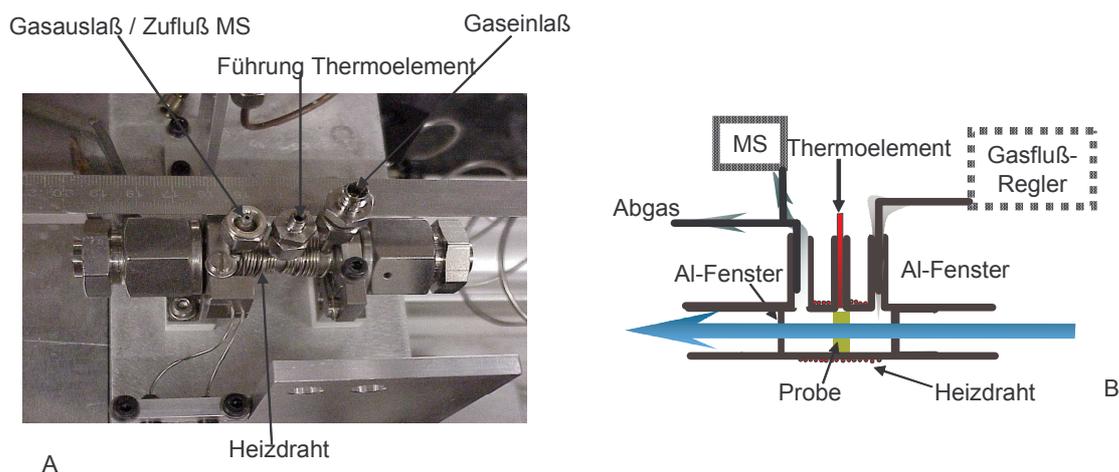


Abbildung 6.2 A) Fotografische Ansicht der in situ EXAFS Zelle. B) Schematische Ansicht der in situ EXAFS Zelle.

6.1.4. Apparatives und durchgeführte Experimente

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren sind beim HASYLAB, Hamburger Synchrotronstrahlungs Labor, am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) am Strahlrohr

X1 aufgenommen. Es wurde ausschließlich an der Mo K-Kante, 19.999 keV, gemessen. Bei dem eingesetzten Monochromator handelte es sich um einen Si(311)-Doppelmonochromator. Zur Intensitätsmessung von I_0 , I_1 und I_2 dienten Gas-Ionisationskammern. Die Messungen erfolgten im *Stepscan*-Modus mit einer Messzeit von 4.5 Minuten pro Spektrum. In Abbildung 6.4 sind eine fotografische (6.4A) und eine schematische (6.4B), Darstellung der benutzten in situ XAS-Zelle zu sehen. Die Zelle ermöglicht Messungen im Temperaturbereich von RT-770 K mit Heizraten bis zu 30 K/min. Eine Temperaturkalibrierung erfolgte anhand der Phasenübergänge erster Ordnung von Rubidiumnitrat, RbNO_3 , und Silbersulfat, AgSO_4 . Anhand von Änderung in der XANES können die Phasenübergänge detektiert werden. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt ± 5 K. Simultan zu den XAS-Messungen wurde die Zusammensetzung der Gasatmosphäre mit einem Quadrupol Massenspektrometer, *QMS 200 (Pfeiffer)*, monitorisiert. Gemessen wurden nur ausgewählte Massen, mit einer Messzeit von ~ 12 Sekunden pro scan (alle Massen). Die ‚Antwortzeit‘ des Massenspektrometers auf Vorgänge in der EXAFS-Zelle beträgt wenige Sekunden. Mit *Bronkhorst* Massenflussreglern wurde die Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre sowie der Flussraten eingestellt.

Tabelle 6.1 Übersicht über die durchgeführten in situ XAS Messungen an AHM und den verschiedenen HPA

Probe	Atmosphäre
AHM	20% O ₂ in Helium Helium 5% Propen in Helium 5% Propen + 5 % O ₂ in Helium 5% H ₂ in Helium 20% H ₂ in Helium
Ammonium Tetramolybdat	Helium
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]*xH ₂ O	20% O ₂ in Helium 10% Propen in Helium 10% Propen + 10% O ₂ in Helium
Cs ₂ H[PMo ₁₂ O ₄₀]*xH ₂ O	20% O ₂ in Helium 10% Propen in Helium 10% Propen + 10% O ₂ in Helium
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]*xH ₂ O nach Abkühlen, selbe Probe	10% Propen in Helium 10% Propen + 10% O ₂ in Helium
Cs ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	10% Propen + 10% O ₂ in Helium* 10% H ₂ in Helium *

* Diese Messungen sind am ESRF (European Synchrotronradiation Facility, Grenoble, Frankreich), an der Beamline ID24, durchgeführt worden. Die Messbedingungen waren identisch mit denen am HASYLAB, X1.

Alle Proben (AHM und HPA) wurden in einem Verhältnis von 7 mg Probe zu 30 mg Bornitrid (BN) gemischt und gemörsert. Aus je 37 mg der Mischung sind Tabletten mit einem Durchmesser von \varnothing 5 mm bei ~ 1 t Druck gepresst worden. Dies resultiert in einem Kantenhub von ca. $\Delta\mu_x \approx 1.5-2$, in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung. In Tabelle 6-1 sind die durchgeführten Messungen an AHM und den verschiedenen HPA aufgelistet. Die

Flussrate betrug für alle Experimente 40 ml/min. Alle Messungen sind mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt worden.

6.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

6.2.2. Theoretische Grundlagen

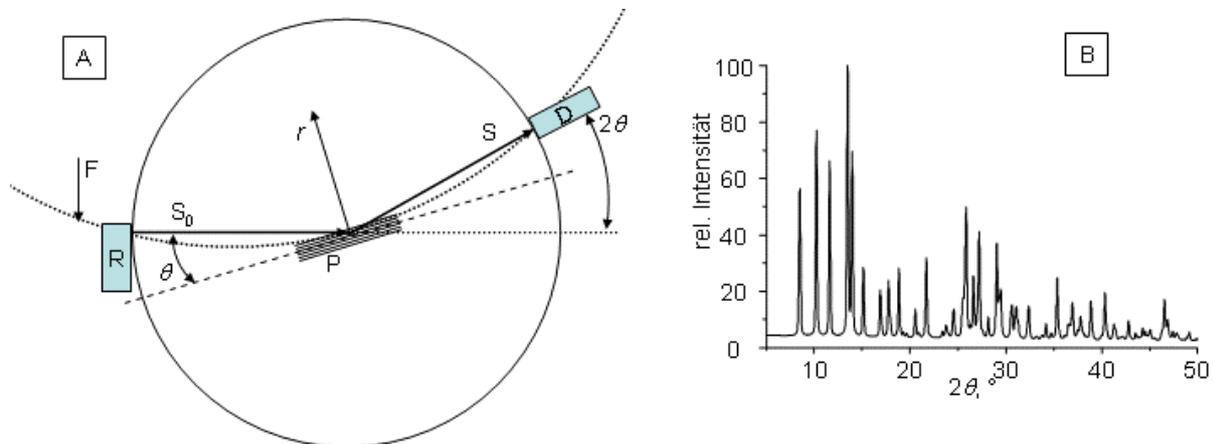


Abbildung 6.3 A) Bragg-Brentano-Geometrie zur Anfertigung von Röntgenpulverdiffraktogrammen. R = Röntgenröhre, F = Fokussierkreis, G = Goniometerkreis, D = Detektor, P = Probe (eine Netzebenenschar ist zur Veranschaulichung der Reflexionsbedingungen mit eingezeichnet), r = Beugungsvektor, S_0 = einfallender Röntgenstrahl, S = gebeugter Röntgenstrahl. B) Beispiel für ein Röntgenpulverdiffraktogramm.

Die Darstellung einer üblichen experimentellen Anordnung für die Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms ist in Abbildung 6.3A gegeben. Hierbei handelt es sich um die Bragg-Brentano-Geometrie. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm, wie es in Abbildung 6.3B gezeigt ist, kommt durch die Beugung des einfallenden Röntgenstrahls an der Pulverprobe zustande. Es zeichnet sich durch den Beugungswinkel, 2θ , die Intensität und das Profil der auftretenden so genannten Reflexe, aus. Die Bedingungen dafür, daß Beugung von Röntgenstrahlen an einem Material zu einem Reflex Anlaß gibt, sind durch die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 7) beschrieben.^[11]

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (7)$$

λ = Wellenlänge, d_{hkl} = Netzebenenabstand der Netzebenen (hkl), θ = Beugungswinkel, hkl = Millerindizes

In Abbildung 6.4 sind die geometrischen Beziehungen der Größen in der Bragg'schen-Gleichung dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, daß sich die Netzebenen in einer durch den Beugungswinkel θ gegebenen Orientierung zum einfallenden Röntgenstrahl befinden müssen, damit Beugung auftritt. Im Pulver wird durch die regellose Anordnung einer statistisch großen Anzahl von Kristalliten gewährleistet, daß sich für alle Netzebenen

ein gleichgroßer Anteil Kristallite in der richtigen Orientierung befindet. Diese vorausgesetzte, gleichmäßige Verteilung kann, zum Beispiel durch die Morphologie der

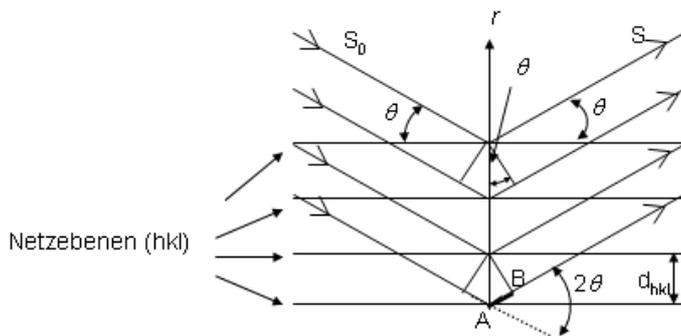


Abbildung 6.4 Graphische Darstellung der geometrischen Beziehungen der Größen in der Bragg'schen Gleichung. S_0 = Einfallender Röntgenstrahl der Wellenlänge λ , S = Ausfallender Röntgenstrahl, θ = Beugungswinkel, \overline{AB} = Gangunterschied zwischen einfallendem und ausfallendem Röntgenstrahl = $d_{hkl} \sin \theta$, r = Beugungsvektor.

Teilchen im Pulver, gestört sein. Es handelt sich dann um eine so genannten Texturierung der Probe, hervorgerufen durch eine Vorzugsorientierung der Kristallite. Die Intensität bestimmter Reflexe wird hierdurch gegenüber anderen Reflexen geschwächt bzw. verstärkt. Derartige Effekte können bei der Beschreibung von Röntgendiffraktogrammen berücksichtigt werden. Ein mathematisches Modell für die Berechnung des Einflusses der Textur auf ein Diffraktogramm ist das von March^[12] (Gleichung 8).

$$I_{\text{kor.,hkl}} = I_{\text{hkl}} \cdot \left(\frac{r^2 \cdot \cos^2 \alpha + 1}{r \cdot \sin^2 \alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (8)$$

r = Texturparameter, α = Winkel zwischen Vorzugsrichtung [u, v, w] und Beugungsvektor.

Eine Bedingung für die Röntgenbeugung, die nicht (explizit) in die Bragg'schen-Gleichung eingeht, ist die ausgedehnte, periodische Anordnung der Netzebenen. Die Schärfe eines Reflexes, definiert durch seine Halbwertsbreite (FWHM) und seine Intensität sind, unter anderem, eine Funktion der Ausdehnung, d.h. der Anzahl der Netzebenen (hkl) in einem Kristallit und der Schwankungen der Netzebenenabstände um den mittleren Wert d_{hkl} . Der Effekt der Ausdehnung L auf die Halbwertsbreite wird durch die Scherrer-Formel (Gleichung 9) beschrieben^[13].

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} \quad (9)$$

In kristallinen Materialien ist der Netzebenenabstand, d_{hkl} , durch das Kristallgitter gegeben, wie es in Gleichung 10, exemplarisch für ein orthorhombisches Kristallsystem, gezeigt ist. Aus der Lage der Reflexe (2θ), lassen sich die Gitterparameter a , b , c , α , β und γ des Kristallgitters bestimmen. Die Anzahl möglicher Reflexe eines Kristallgitters ist gegeben durch die Symmetrie (Raumgruppensymmetrie) der Kristalle.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

Die Intensität eines Reflexes hängt von der Elektronendichteverteilung der Kristalle ab. Die Elektronendichteverteilung wird durch die Struktur, also die räumliche Anordnung der Atome bestimmt. Die Struktur wird durch das Kristallgitter und die Symmetrie sowie die Atome und deren Lageparameter x , y , z beschrieben. Diese Beziehung geht ein in den Strukturfaktor F_{hkl} (Gleichung 11) wobei $I \sim |F_{hkl}|^2$.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2}; \quad (11)$$

f_j = Atomformfaktor, B_j = Debye-Waller Faktor

Die Atomformfaktoren, f_j , sind eine Funktion der Atomsorte (Anzahl der Elektronen), der Wellenlänge und des Beugungswinkels, θ . Sie sind für alle Atome tabelliert^[1,14]. Der Debye-Waller-Faktor beschreibt die thermische und statische Unordnung der Atome. Im Unterschied zum Debye-Waller Faktor der EXAFS-Formel (siehe Kapitel 6.1.2, Gleichung 6), ist der Debye-Waller Faktor der Röntgenbeugung als eine 3 dimensionale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion für das betreffende Atom definiert.

Unter Kenntnis der hier aufgeführten Größen und Berücksichtigung einiger weiterer Faktoren, die die Beugungsgeometrie berücksichtigen, die Polarisation des Röntgenstrahls und die Absorption, kann das Diffraktogramm einer Substanz simuliert werden. Andererseits liefert die Analyse von Diffraktogrammen Informationen über das Kristallgitter und die Struktur einer Substanz. Unbekannte Größen können bestimmt werden und bekannte Größen können an das jeweilige experimentelle Diffraktogramm angepasst, sprich, verfeinert werden.

6.2.3. Datenauswertung

In der vorliegenden Arbeit diente der Einsatz der Röntgenbeugung (in situ und ex situ), hauptsächlich der Phasenanalyse. Hierzu wurden die Datenbanken, ICDD-PDF2^[15] und ICSD^[16] eingesetzt. Die ICDD-PDF2 enthält Pulverdiffraktogramme in Form von d_{hkl} -Werten, relative Intensitäten und gegebenenfalls das Kristallgitter und die Symmetrie von Materialien. Zum Vergleich von experimentellen Daten mit Daten aus der ICDD-PDF2 wurde die Software Stoe WinX^{Pow} 1.03^[17] eingesetzt. Sie enthält Routinen die es erlauben, die Datenbank nach verschiedenen Kriterien, z.B. der Zusammensetzung und der Lage starker Reflexe, zu durchsuchen und die Einträge zusammen mit den experimentellen Daten grafisch darzustellen. Das Programm Retrieve^[16] bietet eine Oberfläche zur Durchsuchung der ICSD nach verschiedenen Kriterien, sowie zur Ansicht der Einträge und deren Export in verschiedene Dateiformate. Die Einträge der ICSD beinhalten Einkristallstrukturdaten. Zur Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten diente das Programm PowderCell 2.3^[18].⁹ Es ermöglicht den Vergleich von simulierten Diffraktogrammen mit experimentellen Daten und die Anpassung von strukturellen Parametern an experimentelle Daten. Parameter, die angepasst werden können, sind u.a. Gitterparameter, Parameter zur Beschreibung von Textureffekten, Korrekturfaktoren (Nullpunktsverschiebung und Probenplatzierung) sowie der Untergrund. Es können mehrere Phasen gleichzeitig

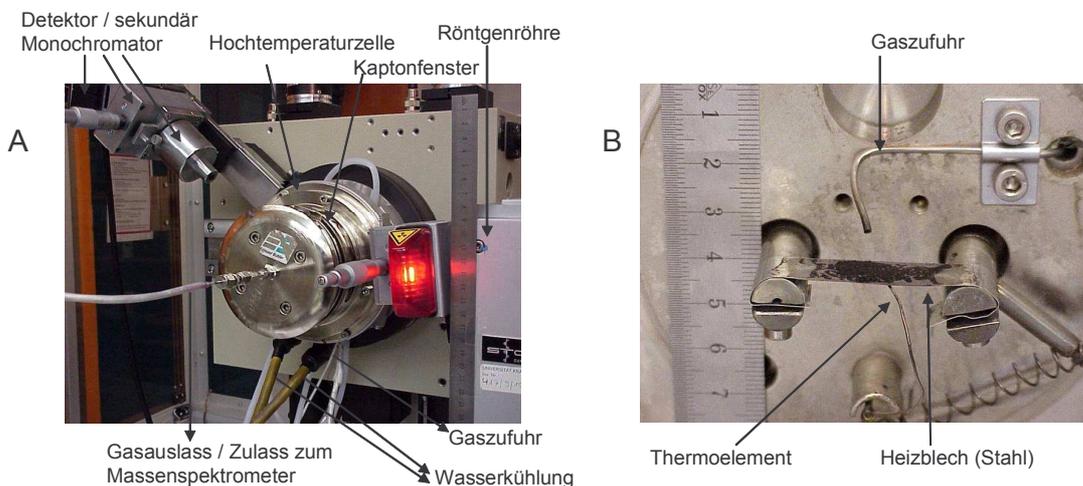


Abbildung 6.5 A) Ansicht des Bragg-Brentano-Diffraktometers, STOE STADI-P mit Hochtemperaturzelle der Firma Bühler. B) Detailansicht der Hochtemperaturzelle.

angepasst und ihr Phasenanteil bestimmt werden. Zur Anpassung stehen verschiedene Reflexprofile zu Verfügung. Strukturparameter wie Besetzungsfaktoren, isotrope Temperaturfaktoren und Zusammensetzung können verändert und die Auswirkung auf das

⁹ Die Definition des Residuum befindet sich in Anhang B

Diffraktogramm beobachtet werden. Die in dieser Arbeit angegebenen Kristallitgrößen aus Pulverdiffraktogrammen, sind mit PowderCell 2.3 berechnet worden. Die Berechnungen erfolgen nach Warren and Averbach.^[19] Die 3D- Darstellungen der Diffraktogramme erfolgte mit der Software Stoe WinXPow 1.03.

6.2.4. Apparatives und durchgeführte Experimente

Die ex situ Messungen zur Charakterisierung der Ausgangssubstanzen und Ausbauproben (bis auf die Ausbauproben der in situ XAS-Messungen) wurden an einem Stoe STADI-P Diffraktometer mit Debye-Scherrer Geometrie durchgeführt. Es ist mit einer Cu-Röhre und einem primärseitigen Ge-Monochromator ausgestattet. Bei dem Detektor handelt es sich um einen linearen ortsempfindlichen Detektor. Alle Proben wurden gemörsert und die Präparation erfolgte in Kapillaren. Die Ausbauproben aus den Röntgenabsorptionsmessungen wurden unverändert in ihrer ‚Tablettenform‘ (siehe Kapitel 6.1.4) als (Dünn-)Schichtpräparate an einem Stoe STADI-P mit Debye-Scherrer Geometrie und gebogenem OED gemessen. Es ist ebenfalls mit einer Cu-Röhre und einem primärseitigen Ge-Monochromator ausgestattet.

Tabelle 6.2 Messparameter der in situ XRD Messungen zur AHM Zersetzung

Atmosphäre	Messbereich	Temperaturschritte zwischen den Messungen	effektive Heizrate
20% O ₂ in Helium	5°-45° 2θ	323-873 K, alle 25 K	0.3 K/min
20% O ₂ in Helium	21.25°-28.25° 2θ	323-283 K, alle 15 K 283-433 K, keine Messung 433-673 K, alle 15 K 673-823 K, alle 30 K	0.6 K/min
Helium	5°-45° 2θ	323-873 K, alle 25 K	0.3 K/min
Helium	21.25°-28.25° 2θ	323-283 K, alle 15 K 283-433 K, keine Messung 433-673 K, alle 15 K 673-823 K, alle 30 K	0.6 K/min
5 % H ₂ in Helium	21.25°-28.25° 2θ	323-283 K, alle 15 K 283-433 K, keine Messung 433-823 K, alle 15 K	0.67 K/min
5% Propen in Helium	21.25°-28.25° 2θ	323-283 K, alle 15 K 283-433 K, keine Messung 433-823 K, alle 15 K	0.67 K/min
statisch an Luft	21.25°-28.25° 2θ	343 – 768 K, alle 25 K 773 K	0.83 K/min

Die in situ XRD Messungen wurden an einem Stoe STADI-P mit Bragg-Brentano Geometrie ausgeführt. Als Detektor dient ein Szintillationszähler mit sekundärseitigem Germanium-Monochromator. Es verfügt über eine Bühler HDK S1 Hochtemperaturzelle. In Abbildung 6.5 ist eine fotografische Wiedergabe des experimentellen Aufbaus zu sehen. Das Volumen der Zelle beträgt 400 ml. Die Proben werden auf ein Stahlblech präpariert welches gleichzeitig

eine Widerstandsheizung darstellt. Die Messungen erfolgen isotherm. Die Gasphasenzusammensetzung wurde simultan mit einem Quadrupol Massenspektrometer, QMS 200 (Pfeiffer) monitorisiert. Die Antwortzeit des Massenspektrometers auf Vorgänge in der Hochtemperaturzelle beträgt wenige Sekunden. Mit *Bronkhorst* Massenflussreglern wurden die Reaktionsatmosphäre und die Flussraten eingestellt. Das eingesetzte AHM, siehe Kapitel 6.4, wurde gemörsert und mit Aceton auf das Stahlblech aufgeschlemmt. Alle Messungen erfolgten im ‚Schrittmodus‘ (Stepscan) mit einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von 1.5 Sekunden pro Schritt. Die Heizrate betrug immer 5 K/min und die Flussrate für alle Atmosphären 100 ml/min. Die Angaben zu Messbereichen, Atmosphären, effektiven Heizraten und Temperaturprogrammen befinden sich in Tabelle 6-2. Die effektive Heizrate ergibt sich aus der Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur und der gesamten Messzeit (Messungen und Heizschritte).

Tabelle 6.3 Temperaturprogramme und Messbereiche für die in situ XRD Charakterisierung der thermischen Behandlung von Heteropolysäuren

	Messbereich	Temperaturbereich / Temperaturschritte	effektive Heizrate
A	$5^\circ\text{-}50^\circ 2\theta$	315 K	1.31 K/min
	$17.5^\circ\text{-}30^\circ 2\theta$	348 K – 748 K / 25 K	
	$5^\circ\text{-}50^\circ 2\theta$	773 K	
B	$5^\circ\text{-}50^\circ 2\theta$	315 K	1.25 K/min
	$17.5^\circ\text{-}30^\circ 2\theta$	315 K – 748 K / 25 K	
	$5^\circ\text{-}50^\circ 2\theta$	773 K	
C	$5^\circ\text{-}50^\circ 2\theta$	315 K / 373 K / 673 K / 773 K	-
D	$5^\circ\text{-}50^\circ 2\theta$	315 K / 373 K / 723 K / 773 K	-

Die Auftragung der untersuchten Heteropolysäuren auf das Heizblech erfolgte mit Trichlorethan. Bei der Auftragung mit Aceton verfärbten sich die gelb/orangen Proben und wurden dunkel, was auf eine teilweise Reduktion schließen lässt. Alle Proben wurden gemörsert. Für die in situ Charakterisierung der thermischen Behandlung aller Heteropolysäuren in verschiedenen Atmosphären, wurde mit einer Ausnahme immer das gleiche Temperaturprogramm benutzt (Tabelle 6-3). Die Schrittweite betrug $0.03^\circ 2\theta$ und die Messzeit pro Schritt 0.15 Sekunden. In Tabelle 6-3 sind die untersuchten Heteropolysäuren und Atmosphären aufgelistet. Zusätzlich sind Messung in 20% O₂ in Helium und 10% Propen in Helium durchgeführt worden in denen bestimmte Temperaturen innerhalb der Stabilitätsbereiche von Intermediaten angefahren und Messungen in einem größeren Bereich von 2θ und einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ durchgeführt wurden, siehe Tabelle 6-2. Dies diente zur Identifizierung und besseren Charakterisierung von intermediären Phasen.

Tabelle 6.4 Heteropolysäuren und eingesetzte Atmosphären zur in situ XRD Charakterisierung

Heteropolysäure	Atmosphären	
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]*xH ₂ O	Helium	A
	20% O ₂ in Helium	A + C
	5% H ₂ in Helium	A
	50% H ₂ in Helium	A
	10% Propen in Helium	A + D
	10% Propen+ 10% O ₂ in Helium	A
Cs ₂ H[PMo ₁₂ O ₄₀]*xH ₂ O	20% O ₂ in Helium	A
	10% Propen+ 10% O ₂ in Helium	B

6.3. **Zusätzliche Charakterisierungsmethoden**

Das Ammonium Heptamolybdat (AHM) sowie die Zersetzungsprodukte des AHM, gemörsert und ungemörsert, sind mit *Scanning Electron Microscopie* (SEM) charakterisiert worden. Hierzu diente ein *Hitachi S-4000* Elektronen Mikroskop. Die Betriebsspannung betrug 5 keV.

Von dem eingesetzten Ammonium Heptamolybdat ist ein Infrarotspektrum mit einem FT-IR Perkin Elmer 2000, (KBr-Pressling) bei Raumtemperatur aufgenommen worden. Die chemische Reinheit wurde mit Röntgenfluoreszenzanalyse überprüft. Hierbei kam ein Seiko-SII mit energiedispersivem Detektor (50 keV Arbeitspannung) zum Einsatz. Das AHM wurde in organischer Leichtmatrix (Stärke), als Preßling präpariert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten TG/DTA – Messungen sind mit einer *Seiko Instruments SSC/5200* (Pt-Rh 13% Thermoelement) durchgeführt worden. Die Zersetzung von AHM ist in Abhängigkeit von der Heizrate (0.1, 0.5, 5, 15, 30 K/min), der Flußrate (100 ml/min, 50 ml/min, statisch) und für gemörserte und ungemörserte Proben, in 20% Sauerstoff in Helium, bzw. Luft (statisch), untersucht worden. Zusätzlich wurde eine Messungen in Helium mit einer Heizrate von 5 K/min und einem Fluss von 50 ml/min durchgeführt. Bei den Messungen in 20% O₂ in Helium, 50 ml/min und 100 ml/min wurde die Zusammensetzung der Gasatmosphäre simultan mit einem *Pfeiffer QMS 200* Massenspektrometer analysiert.

6.4. **Probenpräparation**

Alle in dieser Arbeit untersuchten Heteropolysäuren wurden am Fritz-Haber-Institut präpariert. Die Präparation folgte der so genannten Oxid-Route^[22]. Hierbei werden die Oxide der Addendaatome, Molybdäntrioxid (α -MoO₃) in H₂O bei erhöhter Temperatur suspendiert. Anschließend wird H₃PO₄ unter Rühren zugefügt wobei das α -MoO₃ in Lösung geht. Durch eindampfen der Lösung bei 333 K wird ein Feststoff der formalen Zusammensetzung H₃[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O gewonnen und anschließend an Luft bei 300 K getrocknet. Die Cs Salze werden durch Lösung der freien Säure in Wasser und Zugabe von Cäsiumcarbonatlösung dargestellt. Die Aufarbeitung der Lösung entspricht der der freien Säuren. Hergestellt wurden

auf diesem Wege, $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$, $Cs_2H[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$, und $Cs_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$. Alle HPA sind anhand ihrer Röntgendiffraktogramme auf Phasenreinheit geprüft worden. Die Diffraktogramme mit den entsprechenden Simulationen aus Einkristalldaten befinden sich in Anhang C (Abbildungen C1-C3). Die freie Säure lag in trikliner Struktur $P\bar{1}$ [ICSD 20683]^[20] als 13-Hydrat vor. Die Salze kristallisieren beide in der kubischen Struktur, $Pn\bar{3}m$ [ICSD 209]^[21].

Ammonium Heptamolybdat (AHM) wurde von der Firma *Aldrich* gekauft und ohne weitere Behandlung verwendet. Es wurde auf Phasenreinheit und chemische Verunreinigungen untersucht.

Die ex situ Präparation von Intermediaten der Zersetzung von AHM wurde in einem horizontalen Röhrenofen der Firma *Carbolite*, ausgestattet mit einem *Eurotherm* Temperaturregler, durchgeführt. Als Probenbehälter dienten Quarzrohre mit einem Innendurchmesser von 8 mm, in denen Quarzwolle zu beiden Seiten der Probe, zur Fixierung eingesetzt wurde. Zur thermischen Isolation wurde an den Enden des Röhrenofens Glaswolle angebracht. Der Anschluss an die Gasversorgung erfolgte mit Übergangsstücken in denen Teflondichtungen am Quarzrohr die Dichtigkeit gewährleisteten. Es wurde mit Flussraten von ~ 100 ml/min gearbeitet.

Referenzen

1. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C.. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54** (2) (1993) 181-342.
2. Durham P.J. in *X-Ray Absorption* (Editiert von: Koningsberger D.C., Prins R.) *Chemical Analysis*, **92** (Hrsg.: Winefordner J.D., Kolthoff I.M.) John Wiley & Sons, New York.Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore (1988) S. 53-84
3. Bianconi A., *Appl. Surf. Sci.*, **6** (1980) 392
4. Ressler T., Wienold J., Jentoft R.E., Neisius T., *Journal of Catalysis*, **210** (2002) 67-83
5. Sayers D.E., Bunker B.A., in *X-Ray Absorption* (Editiert von: Koningsberger D.C., Prins R.) *Chemical Analysis*, **92** (Hrsg.: Winefordner J.D., Kolthoff I.M.) John Wiley & Sons, New York.Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore (1988) S. 211-253
6. Ramaker D.E., Mojet B.L., Koningsberger D.C., O'Grady W.E., *J. Phys.: Condens. Matter*, **10** (1998) 85753-8770
7. Rehr J.J., Albers R.C., *Reviews in Modern Physics*, **72**(3) (2000) 621-654
8. Ressler T., *J. Synchrotron Radiat.*, **5** (1998) 118-
9. B. Ravel, *J. Synchrotron Rad.*, **8** (2001) 314-316
10. Rehr J.J., Booth C.H., Bridges F., Zabinsky S.I., *Phys. Rev. B*, **40** (1994) 12347-
11. Bragg, W.H., Bragg W.L., *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **88** (1913) 428.
12. March A., *Z. Kristallogr.*, **81** (1932) 285
13. Scherrer P., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* (1918) 98-100
14. Prince E. (Hrsg.), *International Tables for Crystallography Volume C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London (1999)
15. Powder Diffraction File 2 (PDF 2) from *International Centre for Diffraction Data*, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273 U.S.A., www.ICDD.com

16. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD); Produzent: *Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe*, www.fiz-Karlsruhe.de
17. WinX^{POW}, *STOE & Cie GmbH*, Hilpertstr. 10, D-64295 Darmstadt
18. Kraus W., Nolze G., *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)*, Berlin
http://www.bam.de/service/publikationen/powdercell_i.htm
19. Warren B.E., Averbach B.L., in *Imperfections in nearly perfect crystals* (Hrsg.: Seitz F.), John Wiley & Sons, New York (1952) S. 152-172
20. d' Amour H., Allmann R., *Zeitschrift für Kristallographie*, **143** (1976) 1-13
21. Brown G.M., Noe-Spirlet M.-R., Busing W.R., Levy H.A., *Acta Cryst.*, **B33** (1977) 1038-1046
22. Tsigdinos G.A., *Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten in Topics in Current Chemistry*, **76** (1987) 1-64

7. Die Zersetzung von Ammoniumheptamolybdat

7.1. Resultate

7.1.1. Charakterisierung der Ausgangssubstanz

In Abbildung 7.1 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von Ammoniumheptamolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, AHM) der Firma Aldrich, zusammen mit einem verfeinerten theoretischen Diffraktogramm, im Bereich von 7° bis 60° 2θ zu sehen. Die Berechnung und Anpassung des theoretischen Diffraktogramms wurde auf Grundlage des Einkristalldatenfiles [ICSD 4153] ($a = 8.393(1) \text{ \AA}$, $b = 36.170(4) \text{ \AA}$, $c = 10.472(1) \text{ \AA}$, $\beta = 116.0(1)^\circ$, $P2_1/c$ (14)) mit der Software PowderCell2.3 ausgeführt. In der Anpassung wurden die Gitterparameter

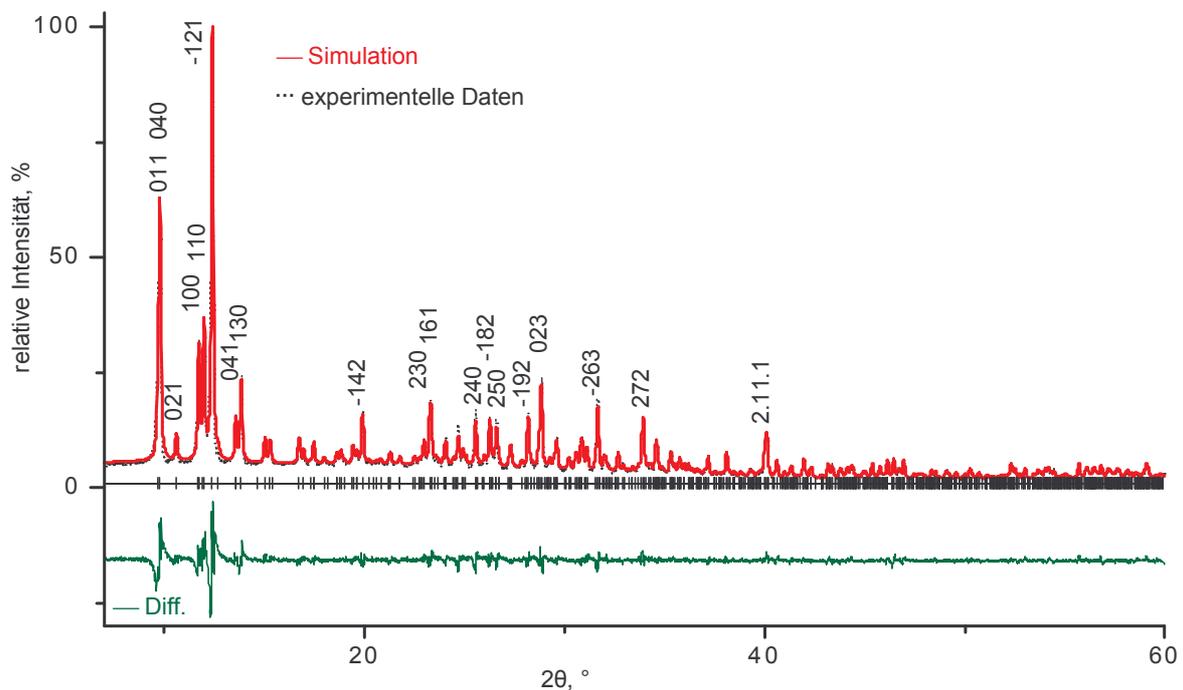


Abbildung 7.1 Röntgenpulverdiffraktogramm von AHM (Aldrich) zusammen mit angepasster theoretischer Berechnung und der zugehörigen Differenzkurve. Alle Reflexe mit $I_{\text{rel.}} \geq 5\%$ sind indiziert.

verfeinert. Als ‚Peakprofilfunktion‘ wurde die Pseudo-Voigt2 Funktion verwendet und die Halbwertsbreite mit $\text{FWHM} = f(W)$ beschrieben ($W = \text{const.}$). Der R_p Wert (Residuum) der Anpassung betrug 8.47. Die verfeinerten Gitterparameter sind $a = 8.395(7) \text{ \AA}$, $b = 36.198(3) \text{ \AA}$, $c = 10.476(5) \text{ \AA}$ und $\beta = 115.8(8)^\circ$, sowie $W = 0.0217$. Die gute Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten, die sich in dem relativ kleinen R_p Wert und der Tatsache, daß alle Reflexe der experimentellen Daten mit der Simulation beschrieben werden, widerspiegelt, läßt darauf schließen, daß die Probe phasenrein ist. Der gute R_p Wert läßt zudem den Schluss zu, daß die Stöchiometrie der Probe derjenigen des Datenfiles [ICSD 4153] ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O) entspricht. Diese Aussage wird durch die gute Übereinstimmung von dem für die Zersetzung von AHM ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O) bis zum

MoO₃ berechnetem Gewichtsverlust (18.48%) mit experimentell gemessenen Werten (TG, 18.61%, siehe Abbildung 7.6) gestützt.

Abbildung 7.2 zeigt das IR-Spektrum von AHM (Aldrich). Die auftretenden Banden sind in Tabelle 7.1 zugeordnet. Sowohl den Wellenzahlen als auch den Intensitäten nach entspricht das Spektrum den in der Literatur berichteten Spektren von AHM und verwandten

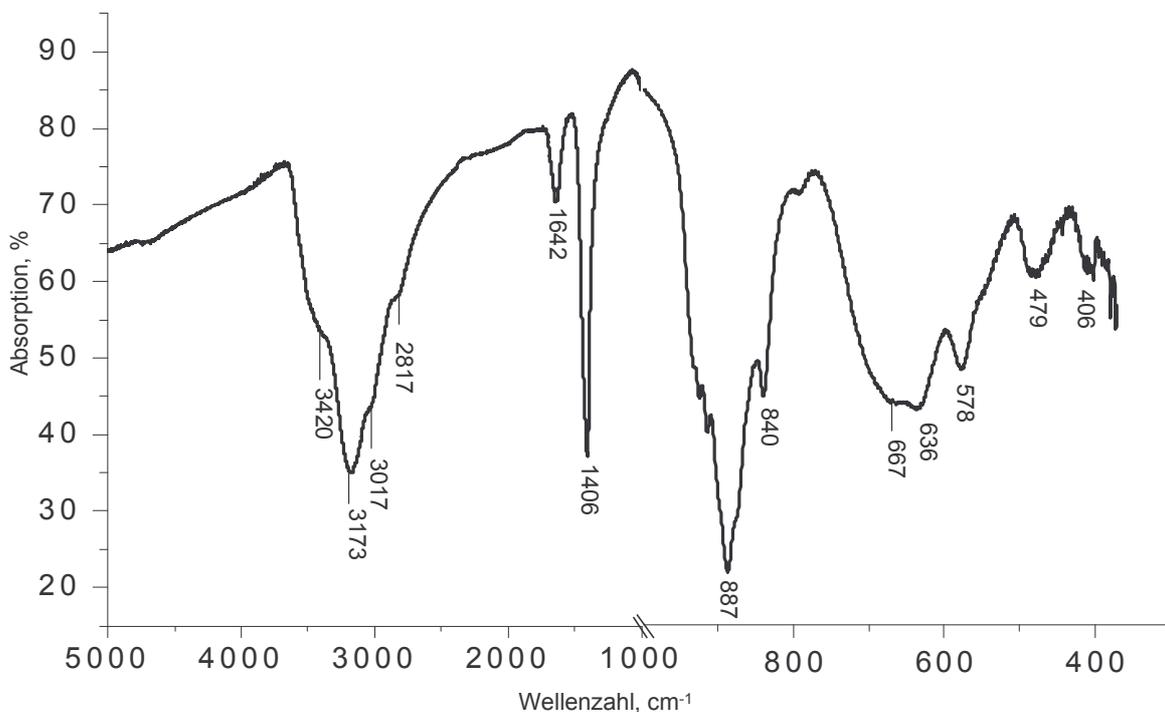


Abbildung 7.2 IR-Spektrum von AHM (Aldrich). (Die x-Achse ist in den Bereichen 5000 cm⁻¹ – 1000 cm⁻¹ und 1000 cm⁻¹ – 370 cm⁻¹ unterschiedlich skaliert.)

Substanzen^[1-4]. Für die in der Struktur enthaltenen Moleküle H₂O und NH₄⁺ können, nach Analyse der Bindungsverhältnisse auf Grundlage der Einkristalldaten [ICSD 4135], Wasserstoffbrückenbindungen zu terminalen Sauerstoffen der Molybdän-Sauerstoff-Polyeder angenommen werden. Hierbei beträgt O_{H₂O}—O_{Molybdän} = 2.72 Å und N_{NH₄⁺}—O_{Molybdän} = 2.86 Å, was den Banden für die Dehnungsschwingungen für H₂O um 3400 cm⁻¹ und für NH₄⁺ um 3100 cm⁻¹ entspricht. Die Absorptionsbande um 1640 cm⁻¹ wird der Biegeschwingung eines freien H₂O Moleküls zugewiesen. Alle Banden unterhalb 1000 cm⁻¹ entsprechen, mit der Ausnahme der Bande bei 636 cm⁻¹ die als H₂O Rotationsschwingung beschrieben wird, Mo-O Schwingungen.

Die SEM Aufnahmen der Abbildung 7.3A und 7.3B geben einen Überblick über die Morphologie des eingesetzten AHM. Die Teilchen sind überwiegend kugelig. Die Teilchengröße liegt zwischen ~ 1 µm und einigen hundert µm. Die aus diesen Aufnahmen abgeschätzte mittlere Teilchengröße beträgt ~ 70 µm. Bei näherer Betrachtung (Abbildung

Tabelle 7.1 Beobachtete IR Banden des AHM (290 K) und Zugeordnete Schwingungen (Ref. 1-4). sch = Schulter, ss = sehr stark, m = mittel stark, ssch = sehr schwach

IR Bande / cm^{-1}	Zuordnung
3420 (sch)	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3173 (ss)	$\nu(\text{NH}_4^+)$
3017 (sch)	$\nu(\text{NH}_4^+)$
2817 (sch)	
1642 (m)	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1406 (ss)	$\delta(\text{NH}_4^+)$
925 (sch)	$\nu(\text{Mo-O})$ •Mo-O Schwingungen
915 (sch)	
887 (ss)	$\nu(\text{Mo-O})$
875 (sch)	
840 (m)	
792 (ssch)	
667 (m)	$\nu(\text{Mo-O})$
636 (m)	Lib. H_2O
578 (m)	$\nu(\text{Mo-O})$
479 (m)	
406 (m)	

7.3B) zeigen die Teilchen keine einheitliche Oberfläche. Risse und eine damit einhergehende Fragmentierung der größeren Teilchen in kleinere Bereiche sind zu erkennen. Diese Strukturierung ist auf eine mögliche teilweise Entwässerung der Probe beim einbringen ins Vakuum zurückzuführen.

Zusätzlich wurde das eingesetzte AHM mit Röntgenfluoreszenzanalytik auf chemische Reinheit überprüft. Es wurden keine Verunreinigungen detektiert.

7.1.2. Untersuchungen zur Kinetik der Zersetzung von AHM

Der Verlauf der TG-Kurve, des DTA-Signal und der MS-Signale für die Massen $m/e = 18$ (H_2O) und $m/e = 15$ (NH) während der Zersetzung von AHM in 20% Sauerstoff in Helium (Flussrate = 100 ml/min, Heizrate = 5 K/min) ist in Abbildung 7.4A zu sehen. Zusätzlich ist der Verlauf der 1. Ableitung der TG-Kurve in Abbildung 7.4B gezeigt. Die Zersetzung vollzieht sich demnach in vier Schritten bei 320 K, 460 K, 530 K und 635 K.

Der zweite Zersetzungsschritt, bei 460 K, ist durch ein exothermes DTA-Signal sowie eine Änderung im Gewichtsverlust, die klein und nur anhand der 1. Ableitung der TG Kurve zu erkennen ist (Abbildung 3.4B), charakterisiert. Die Massenverluste betragen 17.22% nach dem dritten Zersetzungsschritt bei 530 K und 18.61% nach dem vierten Zersetzungsschritt, was gut mit dem theoretischen Wert von 18.48% für eine Zersetzung von AHM $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ bis zum MoO_3 übereinstimmt. Der erste Zersetzungsschritt umfaßt

zwei Teilschritte, die je durch ein endothermes DTA Signal charakterisiert sind. Der erste Teilschritt ist begleitet von der Abgabe von Wasser und der zweite Teilschritt von der Abgabe von Wasser und Ammoniak. Die Abgabe von Ammoniak äußert sich nicht durch ein scharfes MS Signal, sondern durch einen Anstieg auf einen relativ konstanten Ionenstrom. Das Ammoniaksignal geht erst nach dem dritten Zersetzungsschritt zurück auf das ursprüngliche Niveau vor der Zersetzung. Die kontinuierliche Abgabe von Ammoniak ist für den linearen Gewichtsverlust, der zwischen 390 K und 530 K auftritt, verantwortlich. Der gleichförmige Verlauf des Ammoniaksignals zwischen 390 K und 530 K wird lediglich durch ein kleines scharfes Signal bei 460 K, dem 2. Zersetzungsschritt, unterbrochen. Der dritte und vierte Zersetzungsschritt sind je von Wasser- und Ammoniak-Signalen begleitet, wobei der dritte Schritt endotherm und der vierte Schritt exotherm ist. Die Zersetzung in reinem Helium (100 ml/min, 5 K/min) unterscheidet sich von der Zersetzung in 20% Sauerstoff in Helium, lediglich im Gewichtsverlust nach dem vierten Zersetzungsschritt. Der Gewichtsverlust beträgt hier 20.93%. Daraus ergibt sich eine formale Stöchiometrie von $\text{MoO}_{2.73}$ für das entstehende Molybdänoxid, was einer mittleren Oxidationsstufe von +5.46 für das Molybdän entspricht.

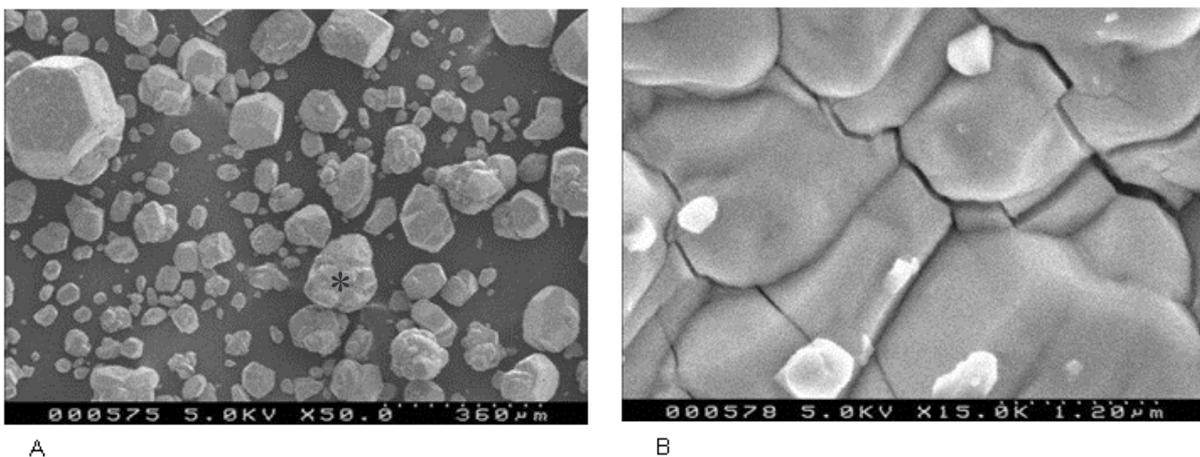


Abbildung 7.3 SEM Aufnahmen an ungemörsertem AHM (Aldrich). A) Übersichtsaufnahme. B) Detailansicht des in A) mit * gekennzeichneten Teilchen.

Die Verläufe der TG-Kurven der Zersetzung von AHM in 20% O_2 in Helium (100ml/min), gemessen mit verschiedenen Heizraten, sind in Abbildung 7.5A zu sehen. Die zugehörigen DTA Signale sind in der Abbildung 7.5B gezeigt. Zwischen den zu den Heizraten 0.5 K/min und 5 K/min gehörenden TG-Kurven bestehen vor allem quantitative Unterschiede. Der kontinuierliche Gewichtsverlust zwischen dem 1. und 3. Zersetzungsschritt ist insgesamt größer und die einzelnen Zersetzungsschritte erfolgen bei niedrigeren Temperaturen. Der qualitative Verlauf zwischen den beiden Kurven ist vergleichbar. Die TG-Kurven mit

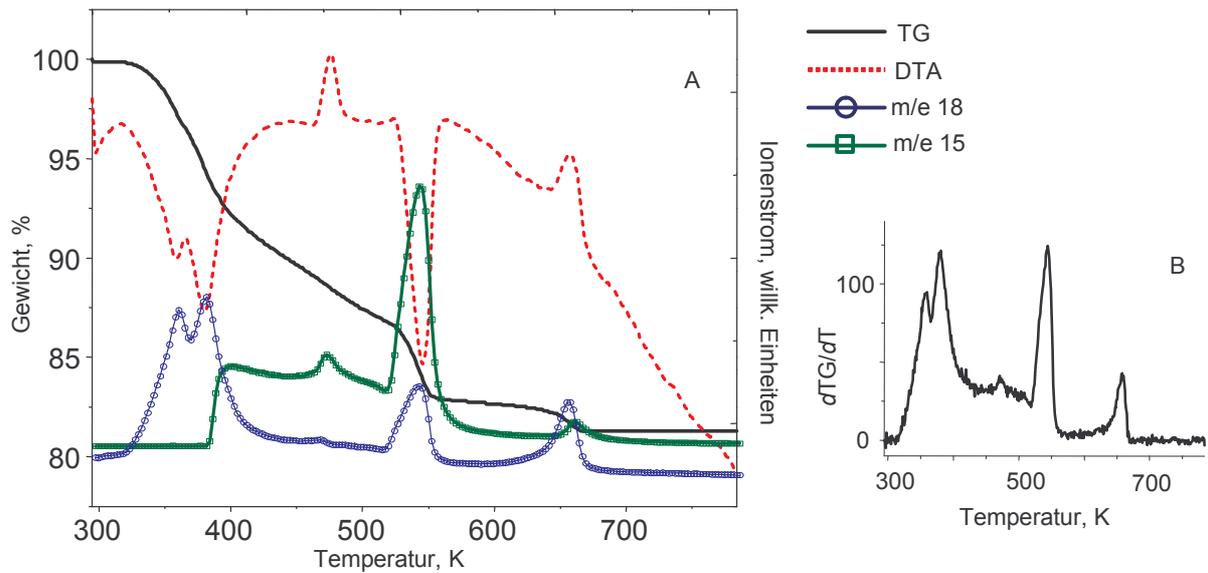


Abbildung 7.4A) Verlauf der TG Kurve zusammen mit dem DTA Signal und den MS Signalen für $m/e = 18$ und $m/e = 15$ (Keine Achsenbeschriftung für das DTA Signal). B) Verlauf der 1. Ableitung der TG Kurve.

Heizraten von 15 K/min bzw. 30 K/min zeigen hingegen auch einen qualitativen Unterschied. Bei 15 K/min zeigt sich für den 2. Zersetzungsschritt eine deutliche Gewichtsveränderung, gefolgt von einer Ansatzweisen Stufe. Bei 30 K/min erfolgt die Zersetzung in vier deutlichen Schritten. Der Gewichtsverlust von 17.84% bis zur dritten Stufe ist gegenüber den niedrigen Heizraten mit 17.22% größer. Die Änderungen im Zersetzungsverhalten spiegeln sich auch in den zugehörigen DTA Signalen wieder. Bei einer Heizrate von 15 K/min erscheint der erste Zersetzungsschritt nicht mehr in zwei Teilschritten. Zusätzlich ist der zweite

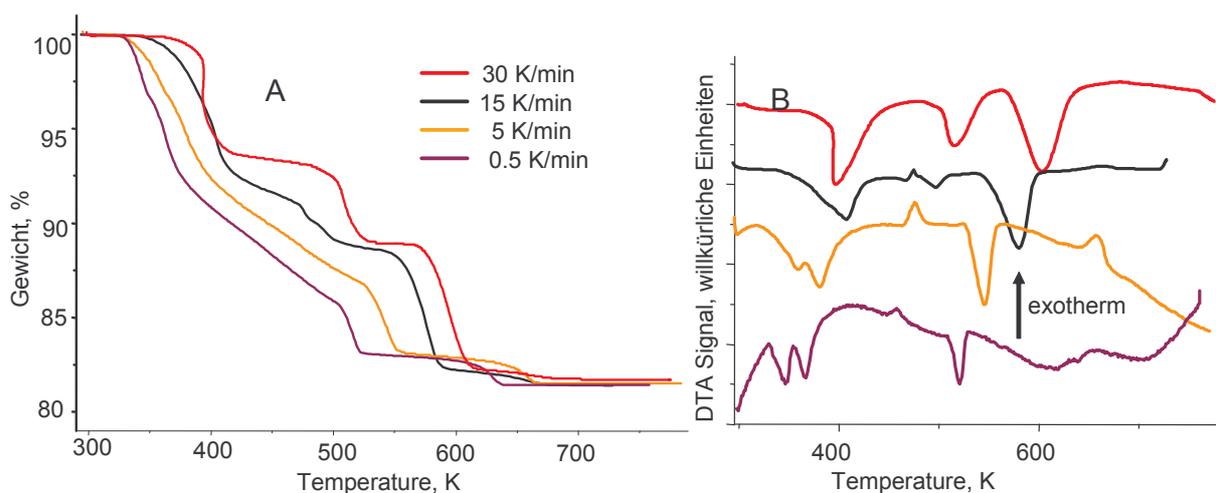


Abbildung 7.5A) Verlauf der TG Kurven der AHM Zersetzung in 20% O_2 in Helium (100 ml/min) bei verschiedenen Heizraten. B) Zugehörige DTA Signale (selbe Legende)

Zersetzungsschritt von einem exothermen und endothermen DTA Signal begleitet. Bei einer Heizrate von 30 K/min ist der zweite Zersetzungsschritt endotherm. Die zum 4. Zersetzungsschritt zugehörigen exothermen Signale sind nur noch schwach zu erkennen.

In Abbildung 7.6A sind die TG-Kurven der AHM Zersetzung in statischer Atmosphäre (Luft, 5 K/min) für eine ungemörserte Probe in 20% O₂ in Helium (100 ml/min, 5 K/min), für eine Kombination von erhöhter Heizrate (15 K/min) und statischer Atmosphäre (Luft) sowie zum Vergleich die Kurve der Zersetzung in 20% O₂ in Helium (100 ml/min, 5 K/min) gezeigt. Die zugehörigen DTA-Kurven sind in Abbildung 7.6B zu sehen. Die Veränderungen im Zersetzungsverhalten von AHM in statischer Atmosphäre (Luft, 5 K/min) und einer Probe mit größerer durchschnittlicher Teilchengröße (ungemörserte Probe, 20% O₂, 100 ml/min, 5 K/min) gegenüber der Zersetzung in 20% O₂ (100ml/min, 5 K/min, gemörsert) entsprechen dem Einfluß einer höheren Heizrate, siehe Abbildung 7.5A und 7.5B. Der zweite Zersetzungsschritt zeigt eine deutliche Gewichtsveränderung und endet in einer Stufe. Der

Einfluß auf die zugehörigen DTA Signale ist ebenfalls entsprechen dem Einfluss einer erhöhten Heizrate. Bei einer Kombination von erhöhter Heizrate (15 K/min) und statischer Atmosphäre verläuft die Zersetzung wieder in vier deutlichen Schritten und Stufen, entsprechend der Zersetzung mit einer Heizrate von 30 K/min im Fluss. Der Gewichtsverlust von 6.73% für den ersten Zersetzungsschritt stimmt gut mit dem theoretischen Wert überein, der sich für eine Zersetzung von AHM zum Ammoniumdekamolybdat zu 6.68% errechnet. Der Gewichtsverlust von 11.25% des zweiten Zersetzungsschritts, stimmt gut mit dem

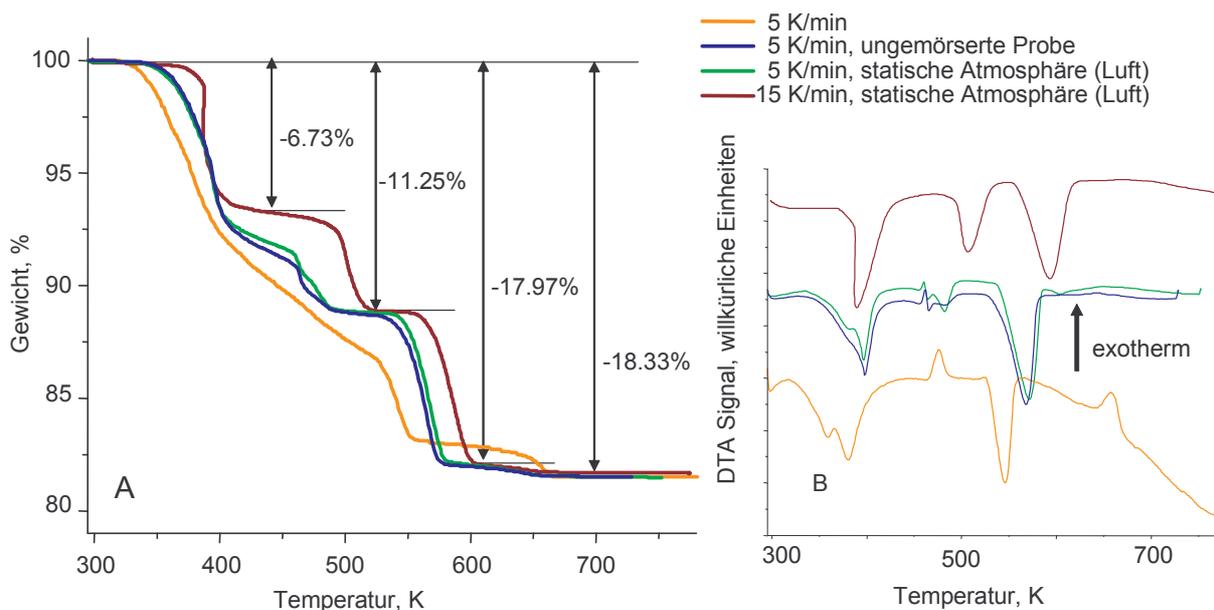


Abbildung 7.6A) Verlauf der TG Kurven der AHM Zersetzung in 20% O₂ in Helium (100 ml/min) und unter variierten Bedingungen (siehe Legende). B) Zugehörige DTA Signale (selbe Legende wie in Abbildung A).

theoretischen Wert von 11.09% einer Zersetzung des AHM zum Ammoniumtetramolybdat überein.

7.1.3. In situ XAS und in situ XRD Messungen der Zersetzung von AHM in verschiedenen Atmosphären

7.1.3.1. Zersetzung in 20% Sauerstoff in Helium

In Abbildung 7.7 ist die Serie der Röntgenpulverdiffraktogramme, gemessen während der AHM Zersetzung in 20 % Sauerstoff in Helium, zu sehen. Das erste Diffraktogramm bei 320 K entspricht im Wesentlichen dem des AHM bei Raumtemperatur. Leichte Abweichungen lassen aber auf die bereits eingesezte Zersetzung schließen. Im weiteren Verlauf bis 420 K nimmt die Kristallinität der Probe stark ab. Bei 445 K ist die Probe röntgenamorph. Ab 520 K wird das hexagonale MoO₃ ([ICSD 62163], Abbildung 4.4, Kapitel 4.3.4) gebildet. Mit steigender Temperatur nimmt der Gitterparameter a der hexagonalen Phase von $a = 10.58 \text{ \AA}$ auf $a = 10.61 \text{ \AA}$ zu. Bei 600 K findet eine Umwandlung zum orthorhombischen α -MoO₃ ([ICSD 35067], Abbildung 4.4, Kapitel 4.3.4) statt. Eine Verfeinerung der Gitterparameter des α -MoO₃ bei 770 K ergibt $a = 3.98(5) \text{ \AA}$ [3.96 \AA], $b = 14.22(3) \text{ \AA}$ [13.855 \AA], und $c = 3.69(1) \text{ \AA}$ [3.69 \AA]. Die Werte in eckigen Klammern entsprechen denen des Datenfiles [ICSD 35067] für α -MoO₃ bei Raumtemperatur. Die Gitterparameter bei 770 K zeigen eine starke anisotrope Temperatúrausdehnung an, die auch von Kierkegard (1964)^[18] beschrieben wurde. Die Untersuchung der Zersetzung des AHM in 20% Sauerstoff in Helium wurde mit in situ XRD bei effektiven Heizraten von 0.3 K/min (2 θ von 5°-45°) und

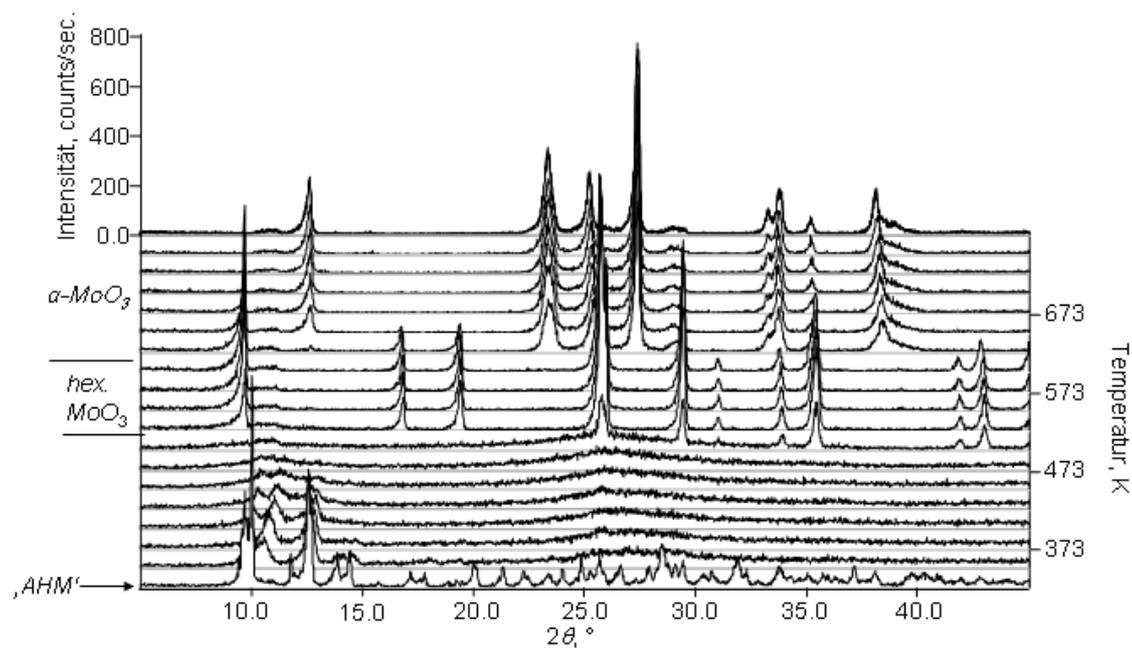


Abbildung 7.7 Serie der Röntgendiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in 20% O₂ in Helium (0.3 K/min) .

0.6 K/min (2θ von 21.25° - 28.25°) durchgeführt. Die ermittelten Bildungs- und Umwandlungstemperaturen sowie die detektierten Phasen sind für beide Messungen gleich. In Abbildung 7.8A ist die Serie der Röntgenabsorptionsspektren, gemessen während der Zersetzung von AHM in 20% O_2 in Helium, gezeigt. Diese Serie von Spektren wird exemplarisch für alle Röntgenabsorptionsspektren der Zersetzung des AHM die in dieser Arbeit behandelt werden gezeigt, um ihre Qualität zu dokumentieren. Die Änderungen im XANES Bereich sind deutlich zu erkennen. Eine Analyse des XANES Bereiches mit der Faktor Analyse (PCA¹⁰) ist zwar möglich, aufgrund der relativ hohen Anzahl von beteiligten Phasen (bis zu 7) während der Zersetzung und dem zusätzlichen Einfluss der Temperatur auf die Spektren, wurde auf eine detaillierte Analyse jedoch verzichtet. Ein weiteres Hindernis in der Anwendung der Faktor Analyse, lag auch im Mangel an hinlänglichen Referenzspektren, da die entsprechenden Substanzen nicht ex situ präpariert werden konnten (siehe Kapitel 7.1.4). Der zugehörige Verlauf der radialen Verteilungsfunktion (RDF¹¹) ist in Abbildung 7.8B gezeigt. Die ersten beiden RDF werden dem AHM zugeordnet. Im Folgenden geht die Amplitude der zweiten Schale (um $\sim 3 \text{ \AA}$) deutlich zurück. Diese Abnahme entspricht einem Verlust an Kristallinität. Ab 525 K nimmt die Amplitude der zweiten

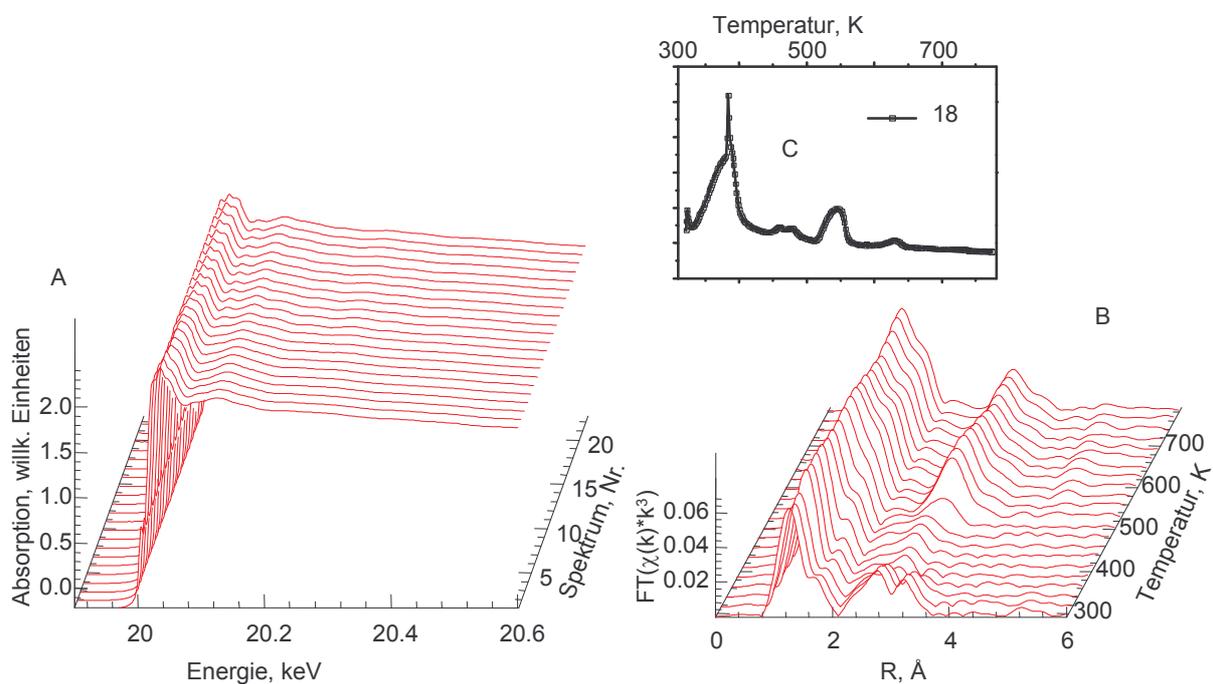


Abbildung 7.8A Serie der Röntgenabsorptionsspektren aus der in situ Messung der Zersetzung von AHM in 20% O_2 (5 K/min). **B)** Serie der zugehörigen RDF. **C)** Verlauf der zugehörigen MS Daten für die Masse $m/e = 18$.

¹⁰ von englisch: *Principal Component Analysis*

¹¹ von englisch: *Radial Distribution Function*

Schale deutlich zu. Im weiteren Verlauf bis zum Ende der Messung findet keine sichtbare Änderung der RDF statt. Lediglich eine geringe Dämpfung verursacht durch die erhöhte Temperatur, ist zu beobachten. Die zugehörigen MS- Daten, siehe Abbildung 7.8C, zeigen einen Verlauf für die Massen $m/e = 15$ und $m/e = 18$. Der Verlauf entspricht dem der MS-Daten der TG Messung der AHM Zersetzung in 20% Sauerstoff in Helium (siehe Kapitel 7.1.2 und Abbildung 7.4). Die bereits beschriebenen vier Zersetzungsschritte sind demnach auch während der in situ XAS Messung erfolgt. Der zweite Zersetzungsschritt resultiert in einer Phase mit geringer Kristallinität und ist daher erschwert zu detektieren. Gemäß den in situ XRD Daten entspricht der vierte Zersetzungsschritt der Umwandlung des kristallinen, hexagonalen MoO_3 in das kristalline $\alpha\text{-MoO}_3$, die deutlich verschiedene langreichweitige Ordnungen zeigen (siehe Kapitel 4.3.4 und Abbildung 4.4). Die Ursache für die nicht unterscheidbaren RDF liegt in der sehr ähnlichen Nahordnung, die sich in den nahezu identischen Baueinheiten der beiden Phasen widerspiegelt (siehe Kapitel 4.3.4). In Tabelle A3 im Anhang A ist dies in einer Gegenüberstellung der Bindungsverhältnisse dokumentiert. Verfolgt man die Entwicklung der Nahordnung durch eine EXAFS Verfeinerung von Streupfaden, die mit FEFF7 aus Einkristalldaten berechnet wurden, so erhält man für das

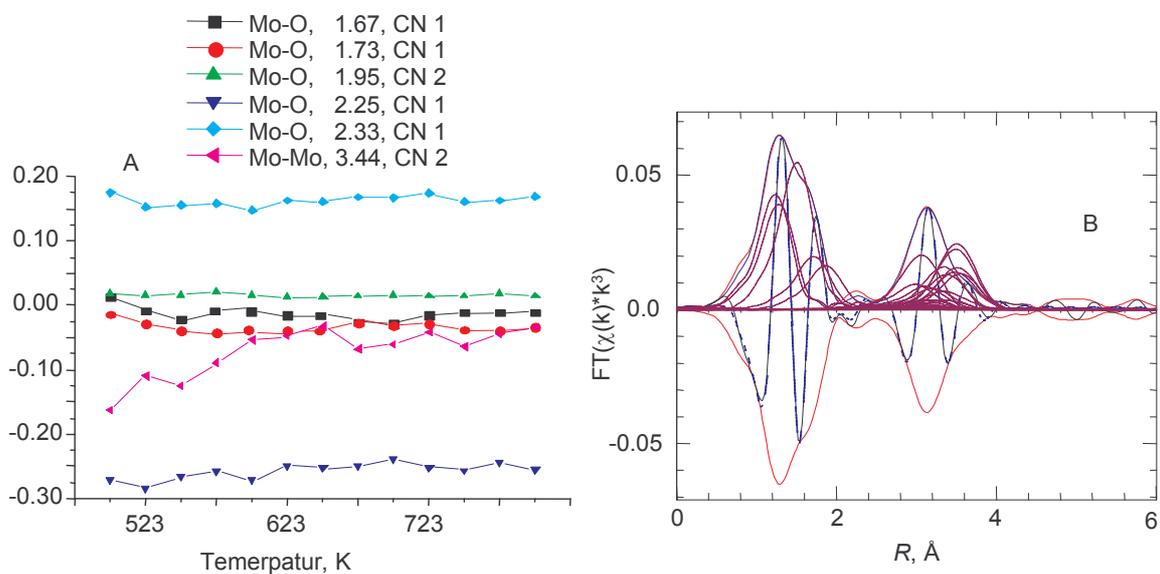


Abbildung 7.9 A) Verlauf von $\Delta R = (R_{\text{angepasst}} - R_{\text{initial}})$ Angepasst sind Pfade des $\alpha\text{-MoO}_3$. B) Einhüllende und imaginär Teil der experimentellen (—) (670 K) und angepassten (—) RDF und die Streupfade der Anpassung (---)

hexagonale MoO_3 und das $\alpha\text{-MoO}_3$ gleiche Werte und gleiche Fitqualität für den gesamten Verlauf. Dies ist in Abbildung 7.9A für die Anpassung der ersten 5 Streupfade berechnet aus Einkristalldaten des $\alpha\text{-MoO}_3$ gezeigt. In Abbildung 7.9B ist beispielhaft eine verfeinerte theoretische RDF zusammen mit der experimentellen RDF bei 670 K gezeigt. Die hohe Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist ersichtlich. Der R-Wert betrug 4.41.

Die gesamten in der Anpassung bestimmten Werte und die Parameter der Anpassung befinden sich im Anhang D, Tabelle D-1.

In Abbildung 7.10 A-D sind die SEM Aufnahmen der Produkte der Zersetzung von gemörsertem und ungemörsertem AHM in synthetischer Luft gezeigt (ex situ Präparation). Die Zersetzungsprodukte des ungemörsterten AHM (Abbildung 8.10A) zeigen denselben Habitus wie die Ausgangssubstanz (Abbildung 8.3). Das Gefüge der einzelnen Kristallite ist jedoch verschieden von dem in der Ausgangssubstanz (Abbildung 8.10B und 8.3). Es handelt sich somit um eine Pseudomorphie. Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 8.10C) des gemörsterten Zersetzungsproduktes zeigt deutlich den Einfluss des Mörserns auf die Teilchengrößenverteilung. Die Detailansicht zeigt eine geschlossene Oberfläche ohne einzelne Kristallite (Abbildung 7.10 D).

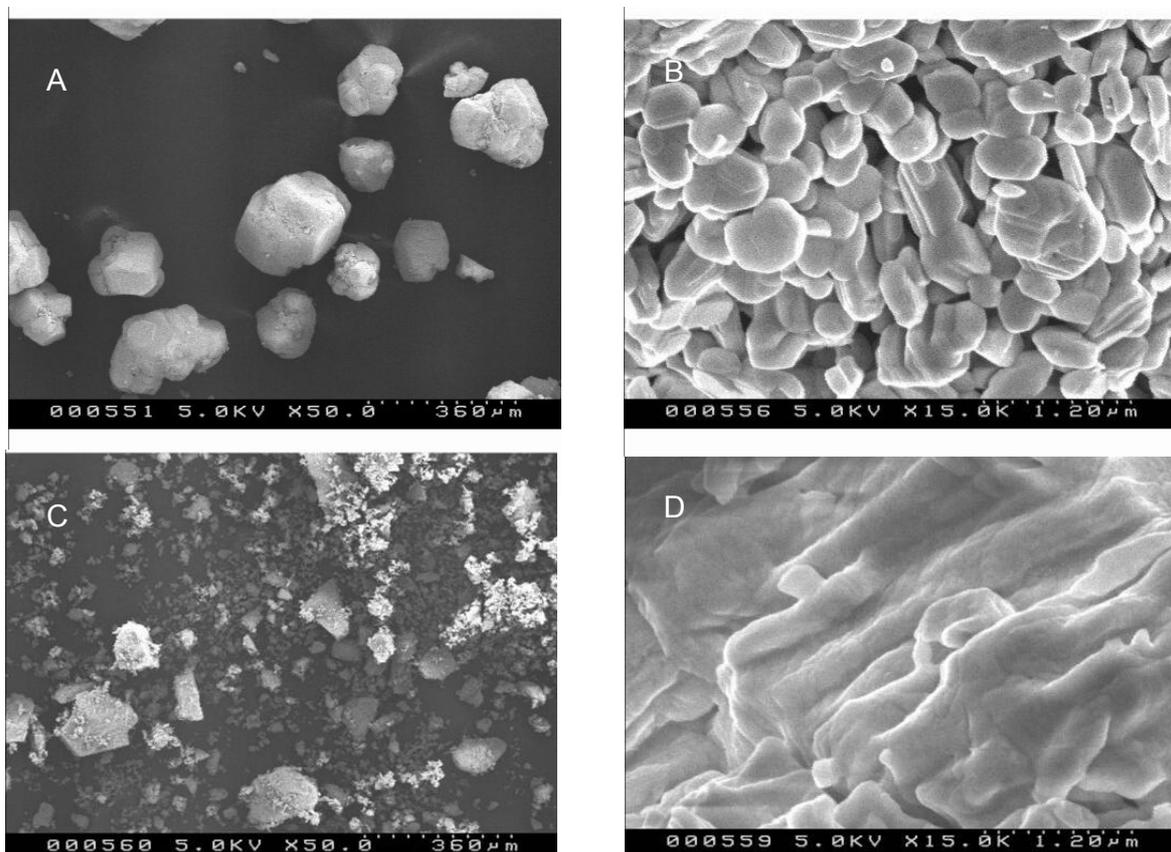


Abbildung 7.10 SEM Aufnahmen der Zersetzungsprodukte aus der Zersetzung von AHM in synthetischer Luft. A + B) Produkte des ungemörsterten Eduktes (AHM) C+D) Produkte des gemörsterten Eduktes (AHM)

7.1.3.2. Zersetzung in Helium

In Abbildung 7.11 ist eine Gegenüberstellung des Verlaufs der in situ XRD-Daten (A) mit dem Verlauf der RDF aus den in situ XAS-Daten, gemessen während der AHM Zersetzung in

reinem Helium, zu sehen. Die detektierten Phasen und Umwandlungstemperaturen entsprechen bis 625 K denen der Zersetzung in 20% Sauerstoff in Helium (Kapitel 7.2.3.1). Ab 640 K findet ebenfalls die Umwandlung vom hexagonalen MoO_3 zum $\alpha\text{-MoO}_3$ zu statt. Im Gegensatz zu der AHM Zersetzung in 20% Sauerstoff treten zusätzliche, breite Reflexe auf. Hierbei handelt es sich um eine Mischung von sehr gering kristallinem, monoklinem und orthorhombischem Mo_4O_{11} . Mit zunehmender Temperatur nimmt die Kristallisation des Mo_4O_{11} zu. Die aus den Halbwertsbreiten berechneten Kristallitgrößen ergeben für den Beginn der Kristallisation bei 670 K ungefähr 10 nm und für 823 K ungefähr 50 nm. Die zum $\alpha\text{-MoO}_3$ gehörigen Reflexe zeigen keine Veränderung in den Halbwertsbreiten und der Intensität. Das Verhältnis von monoklinem zu orthorhombischen Mo_4O_{11} ändert sich mit zunehmender Kristallisation von 1:1 bei 640 K zu 3:1 bei 823 K. In der Serie der RDF, gemessen während der Zersetzung von AHM in reinem Helium (5 K/min), ist im Gegensatz

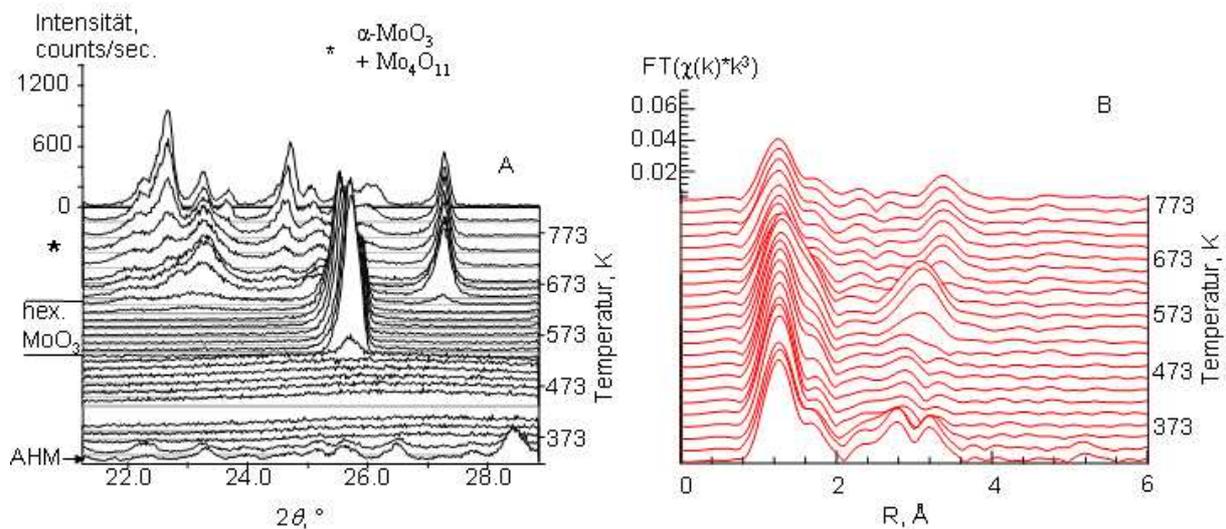


Abbildung 7.11 A) Serie der Röntgenpulverdiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in reinem Helium. (0.6 K/min). B) Serie der RDF erhalten aus den XAS-Spektren gemessen während der Zersetzung von AHM in reinem Helium (5 K/min).

zur Zersetzung in 20% Sauerstoff der vierte Zersetzungsschritt durch eine deutliche Änderung der RDF gekennzeichnet. Dies entspricht einer Phasenumwandlung, verbunden mit einer Änderung in der Nahordnung. Die RDF der bei 620 K neu gebildeten Phase erscheint bei weiterer Temperaturerhöhung unverändert.

In Abbildung 7.12B ist der Verlauf der mittleren Valenz des Molybdäns während der Zersetzung von AHM in Helium gezeigt. Zur Bestimmung der mittleren Valenz der Molybdänatome wurde das zweite Maximum im XANES-Bereich herangezogen^[16]. Die Analyse von Referenzspektren verschiedener Molybdänoxide ergibt, daß die Lage des zweiten Maximums mit der mittleren Valenz der Molybdänatome linear korreliert ist, wie in

Abbildung 7.12A zu sehen. Die üblicherweise zur Bestimmung der mittleren Valenz herangezogene Lage des Wendepunkts auf der XANES ist für die Änderung der formalen Valenzen von +5.5 (Mo_4O_{11}) bis +6 (MoO_3) nicht empfindlich genug. Bei 375 K tritt eine Oxidation des Molybdäns von einer mittleren Valenz von ~ 5.75 auf ~ 6.0 auf. Die Charakterisierung der Ausgangssubstanz (Kapitel 7.1.1) hat gezeigt, daß die Stöchiometrie des Ausgangsprodukt $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht, und das Molybdän somit eine formale Valenz von +6 hat. Der reduzierte Zustand des Molybdän kann auf lokalisierte negative Ladung im Heptamer zurückzuführen sein, in dem partiell Molybdänatome mit einer niedrigeren Valenz als 6+ vorliegen, die mit der Ausbildung größerer Oligomere in der amorphen Phase verloren geht. Bei dieser Ladung handelt es sich um

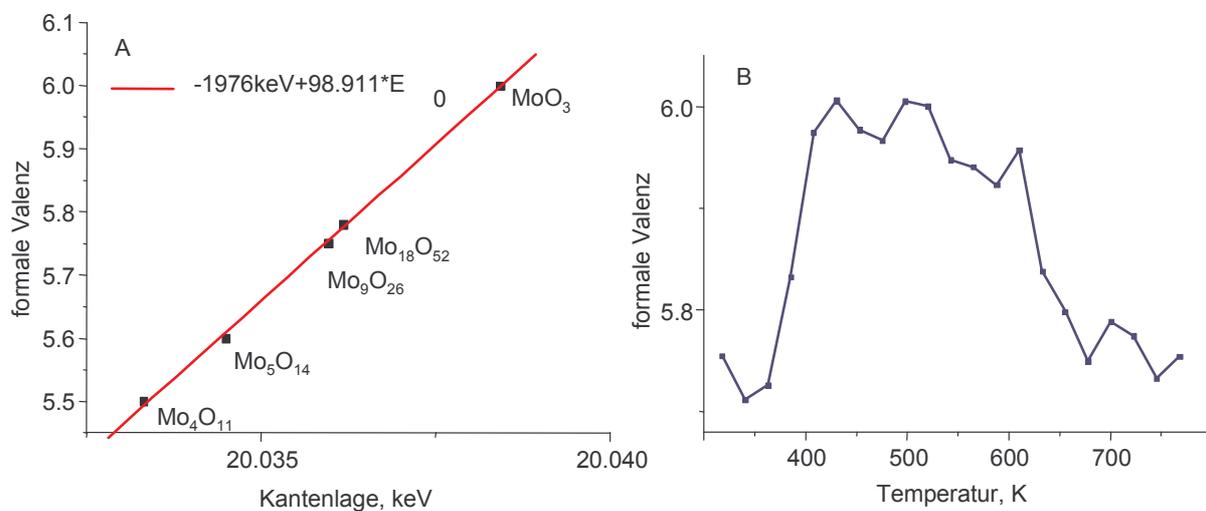


Abbildung 7.12 A Formale Valenz von Referenzsubstanzen (Molybdänoxide) aufgetragen gegen die ermittelte Kantenlage. B) Verlauf der Kantenlage der Zersetzung von AHM in Helium

zusätzliche negative Ladung, die durch die Liganden Ammonium und Wasser übertragen wird. Eine mit der Oxidation des Molybdän einhergehende Reduktion, z.B. der Liganden, konnte nicht beobachtet werden. Bei 625 K (4. Zersetzungsschritt) setzt die Reduktion des Molybdäns ein.

7.1.3.3. Zersetzung in 5% Propen in Helium

Die detektierten Phasen und Umwandlungstemperaturen, bei der Zersetzung von AHM in 5% Propen in Helium, entsprechen bis 600 K denen der Zersetzung von AHM in 20% Sauerstoff in Helium und reinem Helium. Die zugehörige Serie von Röntgendiffraktogrammen ist in Abbildung 7.13A gezeigt. Ab 620 K wandelt sich das hexagonale MoO_3 in eine überwiegend amorphe Phase um. Diese Phase kann als eine Mischung von schlecht kristallisiertem, orthorhombischem und monoklinem Mo_4O_{11} identifiziert werden. Ab 670 K werden das orthorhombische und monokline Mo_4O_{11} zu MoO_2 reduziert. Der dem MoO_2 zugehörige

Reflex zeigt ab 700 K keine Veränderung mit zunehmender Temperatur. Zur genaueren Identifizierung und Beschreibung ist das bei 620 K gebildete Mo_4O_{11} in situ isoliert worden. Hierzu ist der Propenfluss bei einsetzender H_2O Detektion mit MS um 620 K abgestellt worden. Die Entwicklung von H_2O bei 620 K zeigt den vierten Zersetzungsschritt an. Das erhaltene Produkt wurde bei Temperaturen zwischen 710 K und 820 K getempert. Die zugehörigen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 7.13B gezeigt. Das Verhältnis von monoklinem Mo_4O_{11} zu orthorhombischem Mo_4O_{11} ändert sich von anfänglich 1:3, bei 640 K, zu 1:1 bei 770 K und 820 K. Die Kristallitgröße erhöht sich von ~ 10 nm auf ~ 40 nm. Neben dem Mo_4O_{11} findet sich ein geringer Anteil von $\sim 2\%$ an $\alpha\text{-MoO}_3$. In Abbildung 7.14 ist die Serie der RDF, gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Propen in Helium (A), zusammen mit den zugehörigen MS-Daten (B) gezeigt (das 4. Spektrum

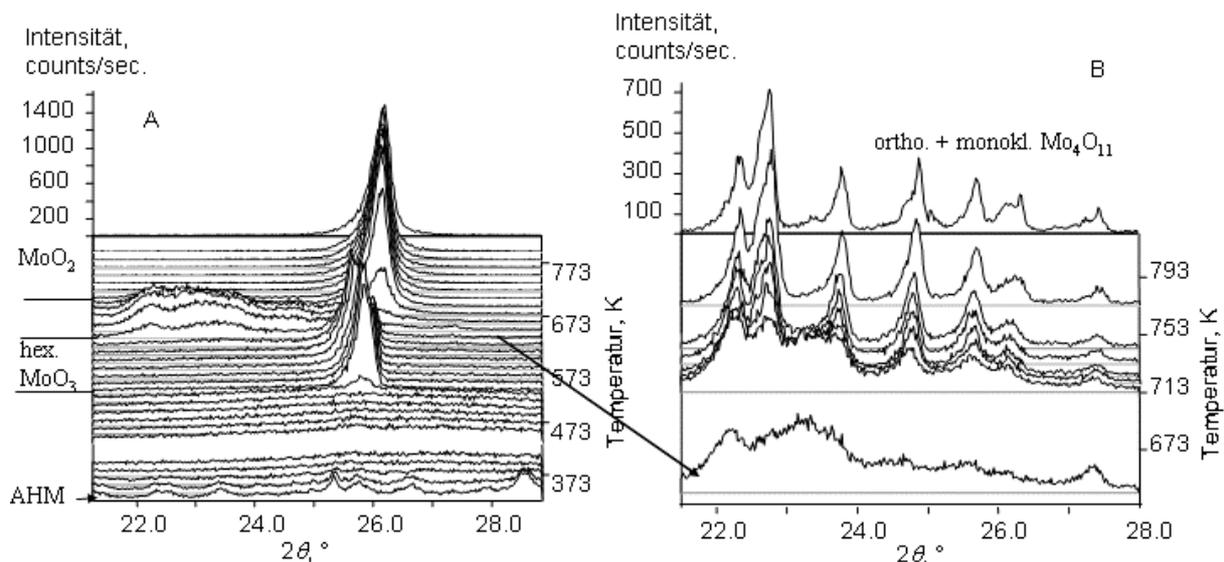


Abbildung 7.13 A) Serie der Röntgenpulverdiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Propen in Helium (0.67 K/min). B) Diffraktogramme der Temperung, der bei 620 K durch Abstellen des Propens in situ isolierten Phase.

erscheint zweimal, da zwischen 380 K und 460 K keine Spektren aufgenommen wurden). In der Darstellungsart, die hier gewählt wurde, haben die 3-dimensionalen XAS-Daten eine gemeinsame Zeitachse mit den MS-Daten. Die MS-Daten sind hierzu, gegenüber der gebräuchlichen Darstellung, um 90° gedreht, d.h., die Zeit- bzw. Temperaturachse, ist hier die y-Achse. Der Vorteil gegenüber einer getrennten Darstellung liegt in der direkten Visualisierung zeitgleicher Vorgänge¹². Anhand der Signale für $m/e = 18$ (H_2O) kann ein direkter Vergleich mit der Zersetzung von AHM in 20% Sauerstoff in Helium angestellt werden. Das Signal, das dem dritten Zersetzungsschritt bei 530 K zugerechnet werden kann,

¹² Zu berücksichtigen ist die unterschiedliche Zeitliche Auflösung der MS-Daten (12 Sekunden pro Messpunkt) und den XAS-Spektren (4.5 Minuten pro Spektrum) bzw. den XRD Daten.

ist in der propenhaltigen Atmosphäre gegenüber dem der sauerstoffhaltigen Atmosphäre verbreitert und zeigt zu höheren Temperaturen eine Schulter. Das Signal, das dem zweiten Zersetzungsschritt bei 470 K zugerechnet werden kann, erscheint aufgespalten. Die Aufspaltung tritt auch in den MS-Daten der in situ XAS-Messung der Zersetzung in Sauerstoff, Abbildung 7.8C, auf. Das Produkt der Zersetzung der hexagonalen Phase, welches anhand der Pulverdiffraktogramme als amorphes Mo_4O_{11} identifiziert werden konnte, wird auch hier gebildet. Die Reduktion zum MoO_2 scheint erst nach der Bildung des Mo_4O_{11} einzusetzen. Partial- und Totaloxidation des Propens setzt mit der Entstehung des Mo_4O_{11} , dem vierten Zersetzungsschritt bei 630 K, ein. Die detektierten Massen für die Total- bzw. Partialoxidation sind $m/e = 44$ (CO_2), $m/e = 45$ (Isopropanol), $m/e = 56$ (Acrolein) und $m/e = 72$ (Acrylsäure). Eine deutliche Steigerung der Total- und Partialoxidation tritt mit der beginnenden Reduktion ab 650 K auf. Das gebildete MoO_2 wird nicht weiter reduziert.

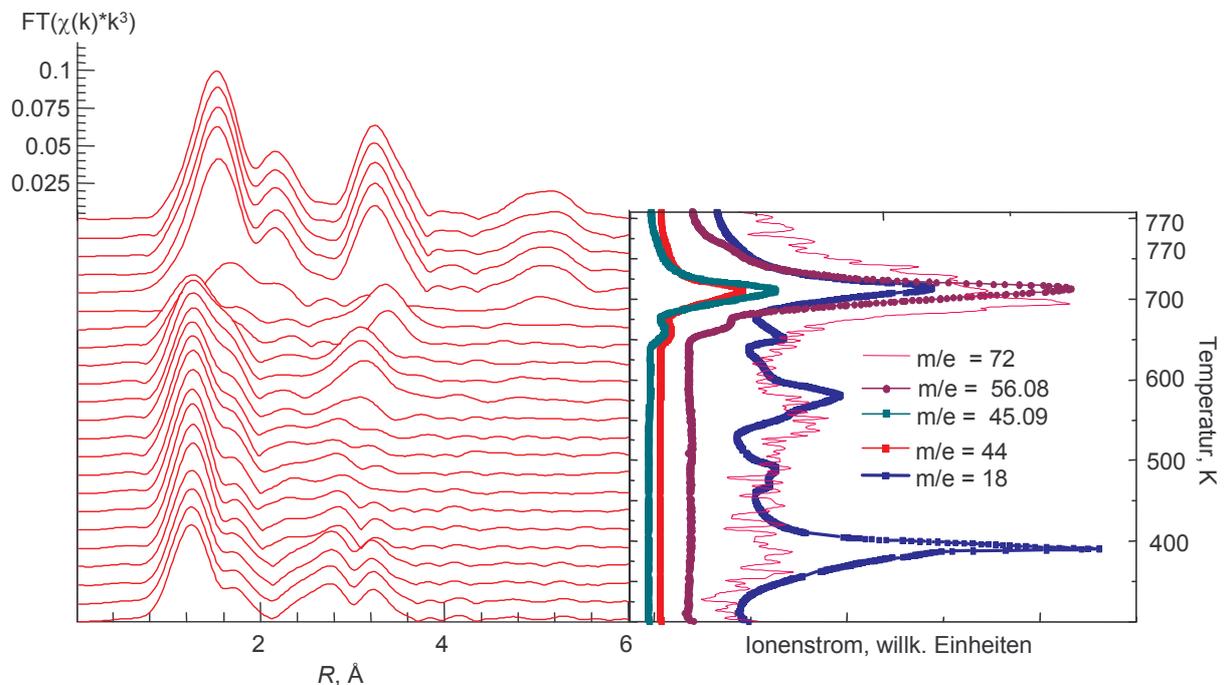


Abbildung 7.14 A) Serie der RDF gemessen während der AHM Zersetzung in 5% Propen in Helium. B) Zugehörige MS-Signale für ausgewählte Massen.

7.1.3.4. Zersetzung in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium

Abbildung 7.15 zeigt die Serie der RDF (A), gemessen während der Zersetzung von AHM in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium, zusammen mit dem Verlauf der Massen $m/e = 18$ (H_2O) und $m/e = 44$ (CO_2) der korrespondierenden MS-Daten (B). Die Messung der Röntgenabsorptionsspektren erfolgte im QEXAFS (Quick-EXAFS) -Modus, der eine höhere Zeitauflösung der Spektren ermöglicht^[5]. Der Verlauf der Masse $m/e = 18$ (H_2O) ist bis zum

vierten Zersetzungsschritt bei 630 K äquivalent dem Verlauf der Masse $m/e = 18$ der Zersetzung in 20% Sauerstoff (Abbildung 7.8C). Die Serie der RDF entspricht bis 770 K der Serie der RDF, gemessen während der Zersetzung von AHM in 20% Sauerstoff. Mit dem Einsetzen des vierten Zersetzungsschritt bei 630 K, ist die Totaloxidation des Propen, $m/e = 44$ (CO_2), zusammen mit einem Anstieg im H_2O -Signal, $m/e = 18$ zu detektieren. Es sind keine Produkte der Partialoxidation von Propen detektiert worden. Mit zunehmender Temperatur ist eine leichte Steigerung im MS Signal für H_2O festzustellen. Die RDF im Temperaturbereich von 550 K - 770 K entsprechen der des hexagonalen MoO_3 bzw. der des

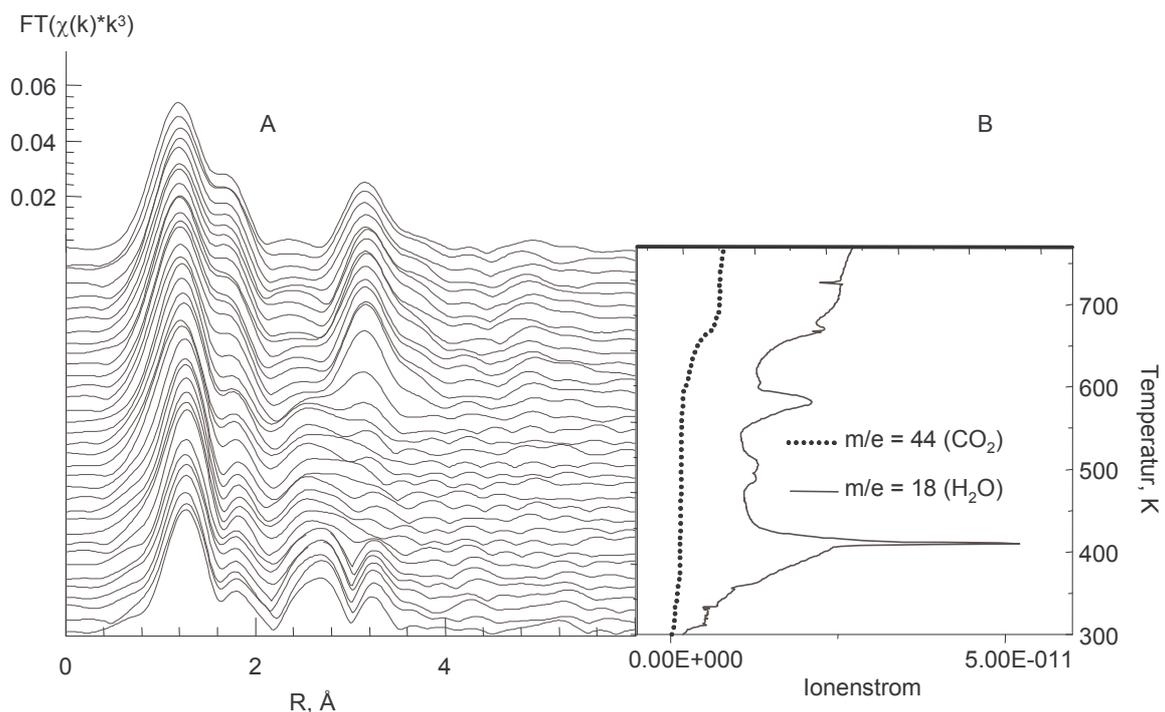


Abbildung 7.15 A) Serie der RDF gemessen während der Zersetzung von AHM in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. **B)** Signale für ausgewählte Massen der zugehörigen MS-Daten.

α - MoO_3 , wie es entsprechend für die AHM Zersetzung in 20% Sauerstoff (Kapitel 7.2.3.1), beschrieben wurde.

7.1.3.5. Zersetzung in 5% Wasserstoff in Helium

Bis 520 K entspricht die Phasenfolge der Zersetzung von AHM in 5% Wasserstoff in Helium, der Phasenfolge, wie sie für die Zersetzung in Sauerstoff gefunden wurde. Ab 520 K wird bei der Zersetzung in Wasserstoff α - MoO_3 gebildet. Das α - MoO_3 zeigt eine starke Texturierung, die sich mit dem Modell von March-Dollase^[6] als starke Vorzugsorientierung von Plättchen mit einer Grundfläche (110) beschreiben lässt. Der Faktor $o1^{13}$ entspricht 0.321. Diese Vorzugsorientierung unterscheidet sich von der üblichen Vorzugsorientierung für α - MoO_3 ,

¹³ Siehe Anhang A

die von Plättchen mit einer Grundfläche (010) herrührt. Die Serie der Röntgendiffraktogramme ist in Abbildung 7.16A gezeigt. Ab 655 K findet Reduktion zum MoO_2 statt. Ab 745 K bildet sich orthorhombisches Mo_4O_{11} , wobei kein monoklines Mo_4O_{11} gebildet wird, wie es bei der Zersetzung in Propen und in reinem Helium auftritt (Abbildung 7.11, 7.13). In Abbildung 7.16B ist die Serie der RDF, gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Wasserstoff in Helium, zu sehen. Bis 650 K entspricht der Verlauf der RDF dem, wie er in einer Atmosphäre von 20% Sauerstoff in Helium beobachtet wurde. Hexagonales oder $\alpha\text{-MoO}_3$ wird erst bei einer Temperatur von 570 K, gegenüber 530 K in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, gebildet. Bei 650 K tritt eine schnelle Änderung der RDF ein. Bis auf den sehr hohen Untergrund entspricht der Verlauf des MS-Signal für

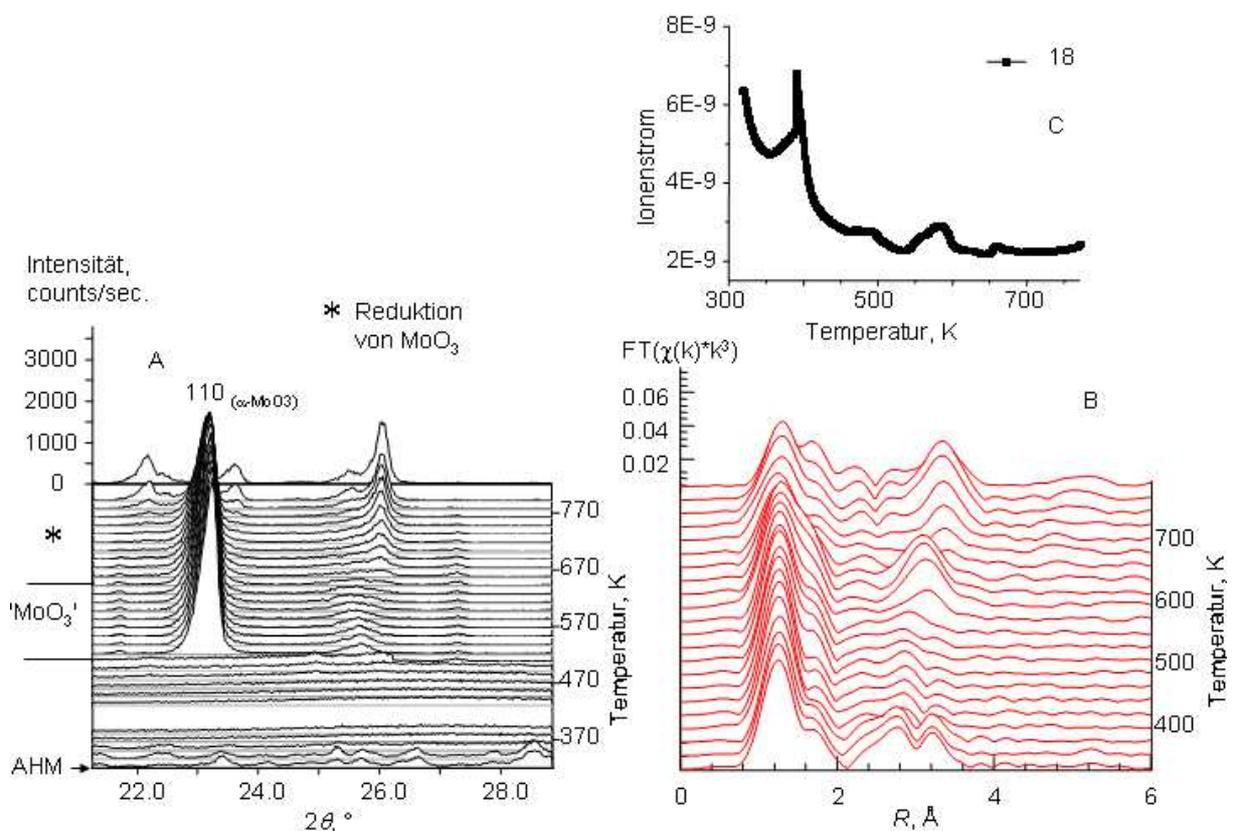


Abbildung 7.16 A) Serie der Röntgendiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Wasserstoff in Helium. B) Serie der RDF gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Wasserstoff in Helium. C) Das zu den XAS-Daten (13B) gehörige MS-Signal für die Masse $m/e = 18$ (H_2O).

$m/e = 18$ (H_2O) (Abbildung 7.16C) dem der Zersetzung in 20% Sauerstoff (Abbildung 7.8C). Bei 650 K ist eine Spitze im MS Signal für H_2O zu sehen, die als vierter Zersetzungsschritt interpretiert werden kann. Die Änderung in den RDF bei 650 K ist demnach auf den vierten Zersetzungsschritt zurückzuführen. Im weiteren Verlauf ändert sich die RDF kontinuierlich.

7.1.3.6. Zersetzung in statischer Atmosphäre (Luft)

Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der Zersetzung von AHM in statischer Atmosphäre (Luft) sind in Abbildung 7.17 gezeigt. Ab 470 K wird im Verlauf der Röntgendiffraktogramme (Abbildung 7.17A) Ammoniumtetramolybdat (ATM), $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, detektiert. Dieses wandelt sich ab 520 K überwiegend in hexagonales MoO_3 sowie $\alpha\text{-MoO}_3$ um. Das hexagonale MoO_3 wiederum wandelt sich bei 590 K in $\alpha\text{-MoO}_3$ um, so daß reines $\alpha\text{-MoO}_3$ vorliegt. Ab 600 K liegt eine RDF vor, die der von hexagonalem oder $\alpha\text{-MoO}_3$ entspricht (Abbildung 7.17B). Diese Temperatur ist deutlich höher als die von 530 K, die für die Bildung von hexagonalen oder $\alpha\text{-MoO}_3$ in den anderen Atmosphären gefunden wurde. Sie ist auch höher als die entsprechende Temperatur, die in den TG/DTA Untersuchungen der Zersetzung in statischer Atmosphäre gefunden wurde (560 K). Die Temperatur des vierten Zersetzungsschritts, der Zersetzung des hexagonalen MoO_3 , ist mit

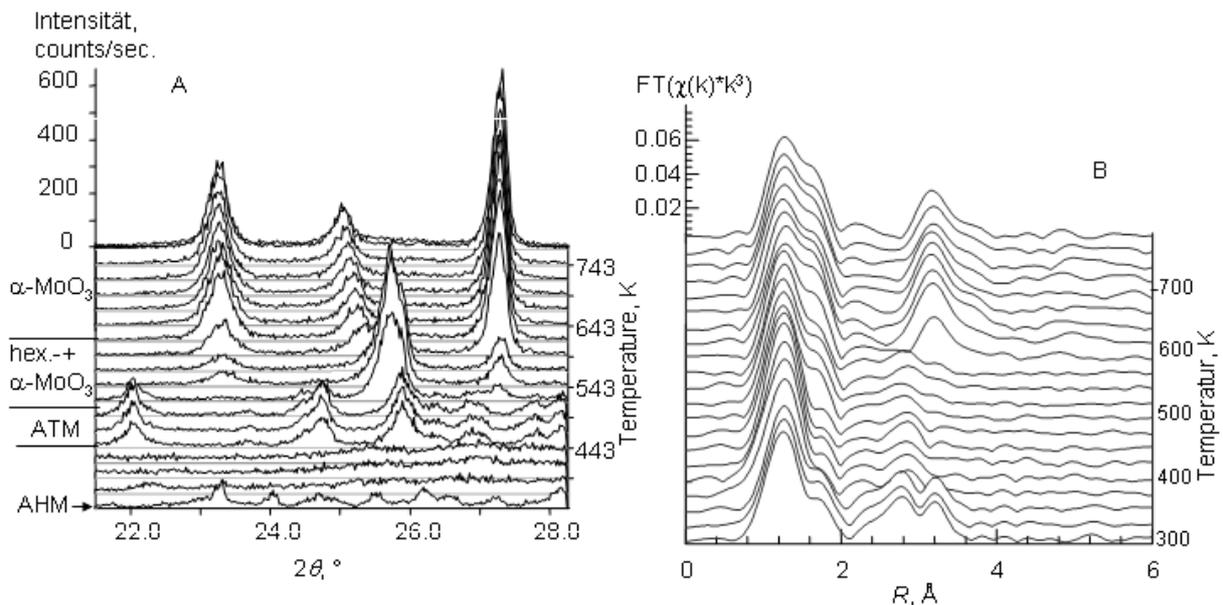


Abbildung 7.17 A) Serie der Röntgendiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in statischer Atmosphäre (Luft) (0,83 K/min). B) Serie der RDF gemessen während der Zersetzung von AHM in statischer Atmosphäre (Luft, 5 K/min).

550 K hingegen deutlich niedriger als die Temperatur (~630 K) des vierten Zersetzungsschrittes des AHM in den anderen Atmosphären (ausgenommen 5% H_2 in Helium).

7.1.4. Ex situ Präparation von Zersetzungsprodukten

Die in den in situ Experimenten gewonnenen Kenntnisse über die Bildungsbedingungen der Intermediate und Produkte der Zersetzung von AHM wurden als Anhaltspunkte für die Präparation von Ammoniumdekamolybdat, Ammoniumtetramolybdat und hexagonalem MoO_3 benutzt.

In den hier vorgestellten in situ Untersuchungen wurde kein Ammoniumdekamolybdat, $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$, detektiert. In mehreren Literaturstellen ist dieses als Produkt des ersten Zersetzungsschritts beschrieben worden. Zur Präparation von Ammoniumdekamolybdat wurde ungemörsertes AHM bei 395 K zwei Tage in statischer Atmosphäre (Luft) getempert. Es wurde reines Ammoniumdekamolybdat erhalten. Das Röntgendiffraktogramm des ADM, zusammen mit der entsprechenden Simulation, ist in Abbildung 7.18 gezeigt. Die Ergebnisse der Verfeinerung befinden sich in Anhang D, Tabelle D2.

Das Produkt des zweiten Zersetzungsschritts, welches in der in situ Untersuchung der Zersetzung von AHM in statischer Atmosphäre (Luft) als Ammoniumtetramolybdat (ATM, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$) identifiziert wurde, konnte ebenfalls phasenrein hergestellt werden. Hierzu

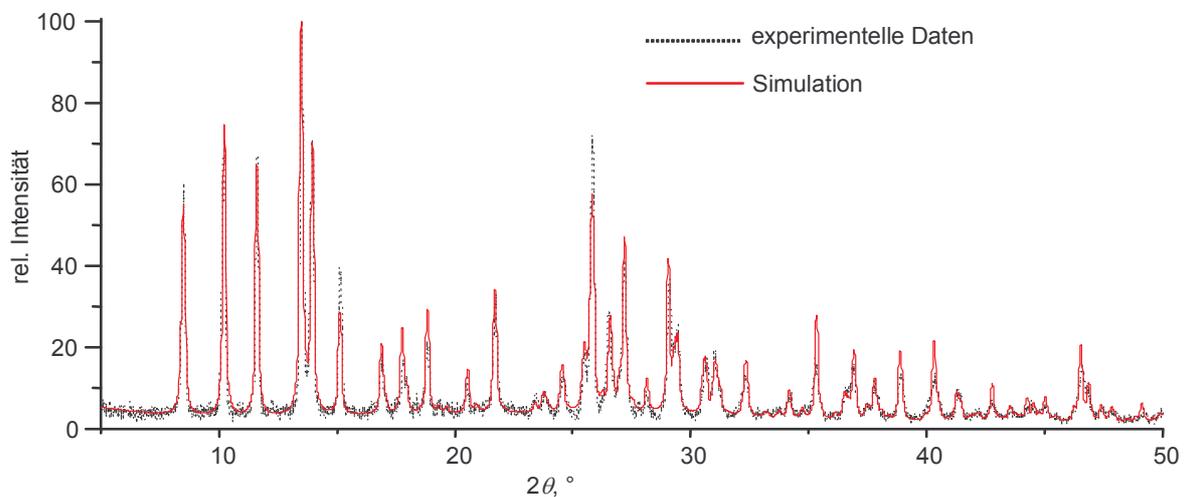


Abbildung 7.18 Röntgendiffraktogramm des ex situ präparierten ADM, zusammen mit Simulation [ICSD 67325]

wurde ungemörsertes AHM in statischer Atmosphäre (Luft) bei 480 K für 1 Stunde getempert. Die Farbe des Produkts war beige. In Abbildung 7.19A ist das Röntgendiffraktogramm des Produkts zusammen mit der Simulation aus Einkristalldaten [ICSD 68562] gezeigt. Bei der Anpassung des simulierten Diffraktogramms an das experimentelle wurden die Gitterparameter verfeinert. Das Ergebnis der Verfeinerung findet sich in Anhang D, Tabelle D3. Abbildung 7.18B zeigt den Vergleich von zwei Fouriertransformierten der $\chi(k)$ (Amplitude (RDF) und Imaginärteil), wobei eine dem ex situ präparierten ATM bei 500 K entspricht und die andere den XAS Daten bei 500 K, gemessen während der Zersetzung von AHM in 20% Sauerstoff. Die Kurvenverläufe und die Nulldurchgänge der Imaginärteile zeigen eine gute Übereinstimmung. Dieselbe Übereinstimmung findet sich für alle Spektren zwischen 470 K und 530 K unabhängig von der verwendeten Atmosphäre.

Die Darstellung des reinen, hexagonalen MoO_3 gelang nicht. Es wurden lediglich Mischungen aus $\alpha\text{-MoO}_3$ und hexagonalem MoO_3 erhalten.

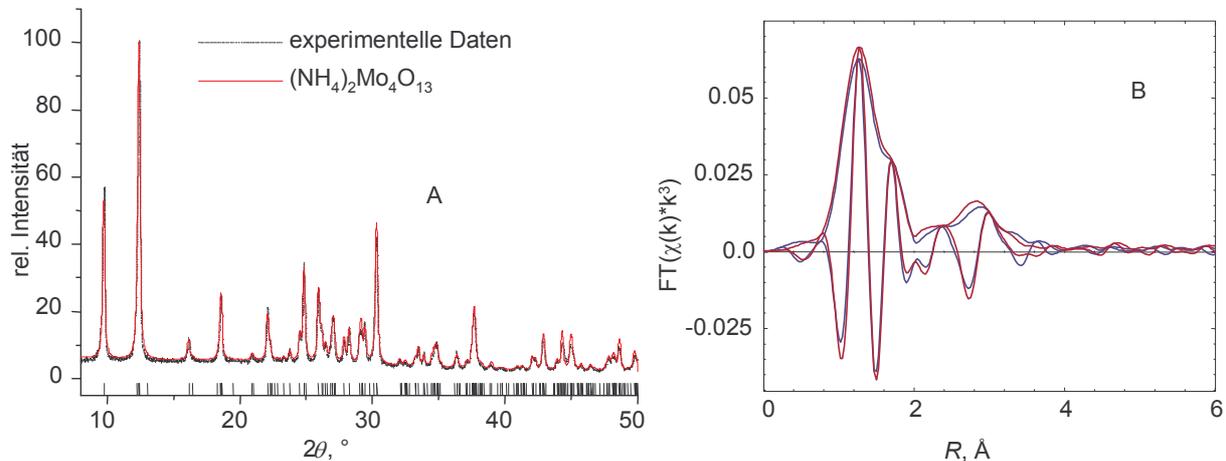


Abbildung 7.19 A) Röntgendiffraktogramm des ex situ präparierten ATM, zusammen mit Simulation [ICSD 68562] B) $\text{FT}(\chi(k)*k^3)$, Einhüllende und Imaginärteil, der Zersetzung von AHM in 20% Sauerstoff bei 500 K (—) und des ex situ präparierten ATM bei 500 K (—).

7.2. Diskussion

7.2.1. Die Ausgangssubstanz

Die Charakterisierung der Ausgangssubstanz hat gezeigt, daß das eingesetzte AHM kristallin, phasenrein und chemischrein ist (Abb. 7.1). Des Weiteren kann aufgrund der guten Übereinstimmung der theoretischen und gemessenen Gewichtsverlusten bei der Zersetzung des AHM bis zum MoO_3 in sauerstoffhaltiger Atmosphäre davon ausgegangen werden, daß die Stöchiometrie des eingesetzten AHM dem $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Das IR-Spektrum (Abb. 7.2) unterstützt diese Aussagen, und kann aufgrund der chemischen- und Phasenreinheit als Referenzspektrum behandelt werden. Die chemische und Phasenreinheit, die Kristallinität und das konforme IR-Spektrum schließen aus, daß die Ergebnisse der Untersuchungen durch Verunreinigungen oder nicht identifizierte, röntgenamorphe Phasen gestört wurden.

7.2.2. Zur Kinetik der Zersetzung von Ammoniumheptamolybdat

Die Ergebnisse der TG/DTA Untersuchung zeigen, daß die Charakteristika der einzelnen Zersetzungsschritte von der Heizrate und der Flußrate abhängen (Abb. 7.4, 7.5 und 7.6). Außerdem hat das Mörsern der Probe einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der TG-Kurve und die DTA-Signale (Abb. 7.5). Es können zwei verschiedene Zersetzungspfade beschrieben werden:

- 1) Die Zersetzung verläuft ohne deutliche Ausprägung des 2. Zersetzungsschritts und zeigt zwischen dem ersten und dritten Zersetzungsschritt einen kontinuierlichen Gewichtsverlust. Der erste Zersetzungsschritt erfolgt in zwei Teilschritten die beide endotherm sind. Der zweite und der vierte Zersetzungsschritt sind exotherm und der Dritte ebenfalls endotherm.
- 2) Die Zersetzung verläuft in vier deutlichen Zersetzungsschritten und Stufen. Die ersten drei Zersetzungsschritte sind endotherm. Für den vierten Zersetzungsschritt wurde kein DTA-Signal registriert.

Von 1) und 2) existieren Mischformen in denen die Zersetzung ansatzweise den 2. Zersetzungsschritt zeigt, der aus einem exothermen gefolgt von einem endothermen Teilschritt, besteht. Bei beiden Zersetzungspfaden sind alle Zersetzungsschritte von der Abgabe von Wasser und Ammoniak begleitet.

Der erste Zersetzungspfad dominiert bei geringen Heizraten und/oder hohem Gasfluß. Der zweite bei hohen Heizraten und/oder geringem Gasfluß. Die Parameter Heizrate und Flußrate zeigen einen vergleichbaren Einfluß auf die Zersetzung. Dieser Gemeinsamkeit liegt zugrunde, daß beide Parameter einen Einfluß auf den Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte, Ammoniak und Wasser, bei einer gegebenen Temperatur haben. Der Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte bestimmt deren Verfügbarkeit für eine Reaktion mit dem Festkörper. Erniedrigung der Heizrate oder Erhöhung des Gasflusses reduziert den Partialdruck von Wasser und Ammoniak bei einer gegebenen Temperatur und umgekehrt wird dieser bei erhöhter Heizrate und verringertem Gasfluß, bei einer gegebenen Temperatur erhöht. Bei erniedrigtem Partialdruck der Produkte findet die Zersetzung bei niedrigen Temperaturen statt und Wasser sowie Ammoniak werden kontinuierlich zwischen dem ersten und dritten Zersetzungsschritt abgegeben, die Zersetzung also gefördert. Bei erhöhtem Partialdruck wird die Bildung von Intermediaten, die in einem gegebenen Temperaturbereich stabil sind, gefördert und die Zersetzung erfolgt in vier deutlichen Schritten. Eine schematische Darstellung dieses Modells befindet sich in Abbildung Der Einfluss des Mörserns auf die Zersetzung ist ebenfalls mit der Verfügbarkeit der gasförmigen Zersetzungsprodukte zu erklären. Durch das Mörsern wird eine höhere Oberfläche (bzw. kleinere Teilchengröße) erhalten, die die Abgabe von gasförmigen Zersetzungsprodukten fördert. Bei dem Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte handelt es sich um einen extrinsischen Parameter, mit dessen Variation sich die Zersetzung durch Veränderung von Heiz- und Flussrate kontrollieren lässt. Die Zersetzung ist demnach, im Rahmen der hier

untersuchten Bedingungen, kinetisch kontrolliert. Der zweite Zersetzungspfad kann angenähert als thermodynamisch kontrolliert beschrieben werden. Im strengen Sinne ist diese Kontrolle gegeben, wenn sich alle Reaktionspartner ins Gleichgewicht setzen können, so daß in Folge Konzentrationsverhältnisse entsprechend dem Massenwirkungsgesetz resultieren. Solche Bedingungen herrschen im vorliegenden Fall nur eingeschränkt vor. Der Einfluss des Mörsers zeigt, daß der intrinsische Parameter Teilchengröße ebenfalls

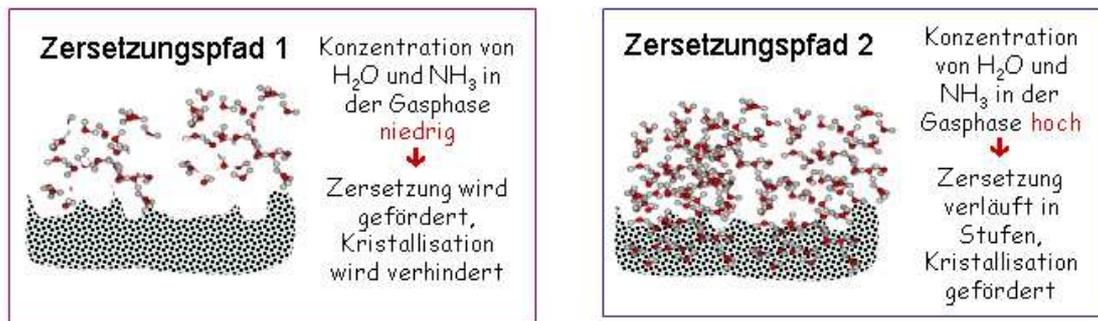


Abbildung 7.20 Schematische Darstellung der Zersetzungspfade.

einen Einfluß auf die extrinsische Größe Partialdruck der gasförmigen Produkte hat und somit die Kinetik beeinflusst. Zu berücksichtigen ist, daß die durchgeführten Untersuchungen keine Unterscheidung zwischen Diffusionsprozessen am Kontakt der Korngrenzen mit der Gasphase und von Diffusion im Festkörper zuläßt.

7.2.3. Phasenfolgen und Einfluss verschiedener Reaktionsatmosphären

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit in situ Röntgenbeugung und in situ Röntgenabsorbtionsspektroskopie fanden bei Heizraten von 0.3 K/min – 5 K/min und unter Flußraten (100 ml/min bzw. 40 ml/min), die denen der TG/DTA Experimente (50 ml/min) entsprechen, statt. Unter diesen Bedingungen kann angenommen werden, daß die Zersetzung dem ersten Zersetzungspfad (siehe Kapitel 7.2.2) folgt. Ergebnisse aus der in situ Röntgenbeugung können demnach mit denen aus der in situ Röntgenabsorbtionsspektroskopie qualitativ verglichen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Heizraten in den beiden Experimenten (ca. 0.8 K im XRD und 5 K in den XAS Experimenten) muß mit Temperaturabweichungen der einzelnen Zersetzungsschritte von ~ 20 K gerechnet werden. Diese Differenz entspricht der Größenordnung der Temporauflösung der Experimente. Unterschiede in ermittelten Temperaturen werden, solange Zersetzungspfad 1 angenommen werden kann, demnach nicht weiter diskutiert. Alle angegebenen Temperaturen sind als Richtwerte zu verstehen.

Anhand der Ergebnisse der Untersuchungen mit in situ XRD und in situ XAS können die Phasenfolgen der Zersetzung von AHM bestimmt werden. Für die Zersetzungen in 20% Sauerstoff in Helium (Abb. 7.7 und 7.8), in reinem Helium (Abb. 7.11), in 5% Propen in Helium (Abb. 7.13 und 7.14) und in 5% Propen + 5% Sauerstoff in Helium (Abb. 7.15) ergibt sich ein einheitliches Bild der Phasenfolge des ersten Zersetzungspfades. Der erste Zersetzungsschritt, der bei ~ 370 K einsetzt, resultiert in einer röntgenamorphen Phase. Die RDF zeigen bei ~ 370 K eine Abnahme der Amplitude der zweiten Schale. Dies kann mit einer erhöhten Fehlordnung erklärt werden. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß ein gegenüber dem AHM vergrößertes Oligomer, wie z.B. das Dekamer im Ammoniumdekamolybdat, das eine breitere Bindungslängenverteilung aufweist, denselben Effekt hervorrufen kann. Der zweite Zersetzungsschritt bei ~ 470 K ist in den Röntgendiffraktogrammen nicht zu detektieren. Eine Analyse der RDF zeigt hingegen, daß die Spektren zwischen 470 K und 530 K dem Spektrum des ex situ präparierten Ammoniumtetramolybdats entsprechen (Abb. 7.18). Daraus lässt sich schließen, daß es sich bei der röntgenamorphen Phase nach dem zweiten Zersetzungsschritt um ein schlecht kristallisiertes Ammoniumtetramolybdat handelt, in dem das Polymer $(\text{Mo}_4\text{O}_{11})_n$ vorliegt. Es handelt sich demnach um ein nanokristallines Ammoniumtetramolybdat. Der Existenzbereich der röntgenamorphen Phase entspricht dem Bereich des kontinuierlichen Gewichtsverlusts, wie er in den TG/DTA Untersuchungen auftritt. Der Existenzbereich der amorphen Phase kann in zwei Bereiche eingeteilt werden, einen nach dem 1. Zersetzungsschritt (röntgenamorphe Phase A) und einen nach dem zweiten Zersetzungsschritt (röntgenamorphe Phase B), bei der es sich um nanokristallines ATM handelt. Im dritten Zersetzungsschritt bei ~ 530 K wird hexagonales MoO_3 gebildet, wie an den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen ist. Im Laufe des 4. Zersetzungsschritts (~ 630 K) zersetzt sich das hexagonale MoO_3 , und es werden in Abhängigkeit von der Reaktionsatmosphäre unterschiedliche Molybdänoxide gebildet.

In beiden sauerstoffhaltigen Atmosphären ist $\alpha\text{-MoO}_3$ das Produkt des 4. Zersetzungsschritts. Diese Umwandlung ist anhand der unterschiedlichen Röntgendiffraktogramme von hexagonalem MoO_3 und $\alpha\text{-MoO}_3$, die aus den unterschiedlichen langreichweitigen Ordnungen der beiden Substanzen resultieren, in der in situ XRD Untersuchung der Zersetzung in 20% Sauerstoff festzustellen. Die Serie der RDF, gemessen während der Zersetzungen in 20% Sauerstoff zeigt hingegen keine Veränderung im Temperaturbereich von 630 K bis 770 K, obwohl der 4. Zersetzungsschritt in den MS-Daten zu erkennen ist (Abb. 7.8). Eine Analyse der in situ EXAFS-Daten, gemessen während der Zersetzung in 20%

Sauerstoff in Helium, zeigt, daß dies auf die nahezu identischen Nahordnungen der beiden Substanzen zurückzuführen ist. Die Anpassung von Streupfaden des α - MoO_3 im Temperaturbereich von 630 K bis 770 K zeigt keine Veränderung, die auf eine Umwandlung hinweist (Abb. 7.9). Dies läßt darauf schließen, daß die strukturbildende Einheit, die in beiden Phasen enthalten ist, während der Umwandlung bestehen bleibt.

Bei der Zersetzung von AHM in Helium (Abb. 7.11) und bei der Zersetzung in 5% Propen in Helium (Abb. 7.13 und 7.14) ist ein Phasengemisch aus α - MoO_3 , orthorhombischem und monoklinem Mo_4O_{11} das Produkt des 4. Zersetzungsschritts. In Propen ist der Anteil an α - MoO_3 sehr gering. Das um 630 K gebildete Mo_4O_{11} ist sehr schlecht kristallisiert. Bei der Zersetzung in Helium und bei dem in situ isolierten Mo_4O_{11} aus der Zersetzung in 5% Propen nimmt mit zunehmender Temperatur der Kristallisationsgrad und der Anteil an monoklinem Mo_4O_{11} zu. Die Serie der RDF, gemessen während der Zersetzung in Helium, zeigt hingegen

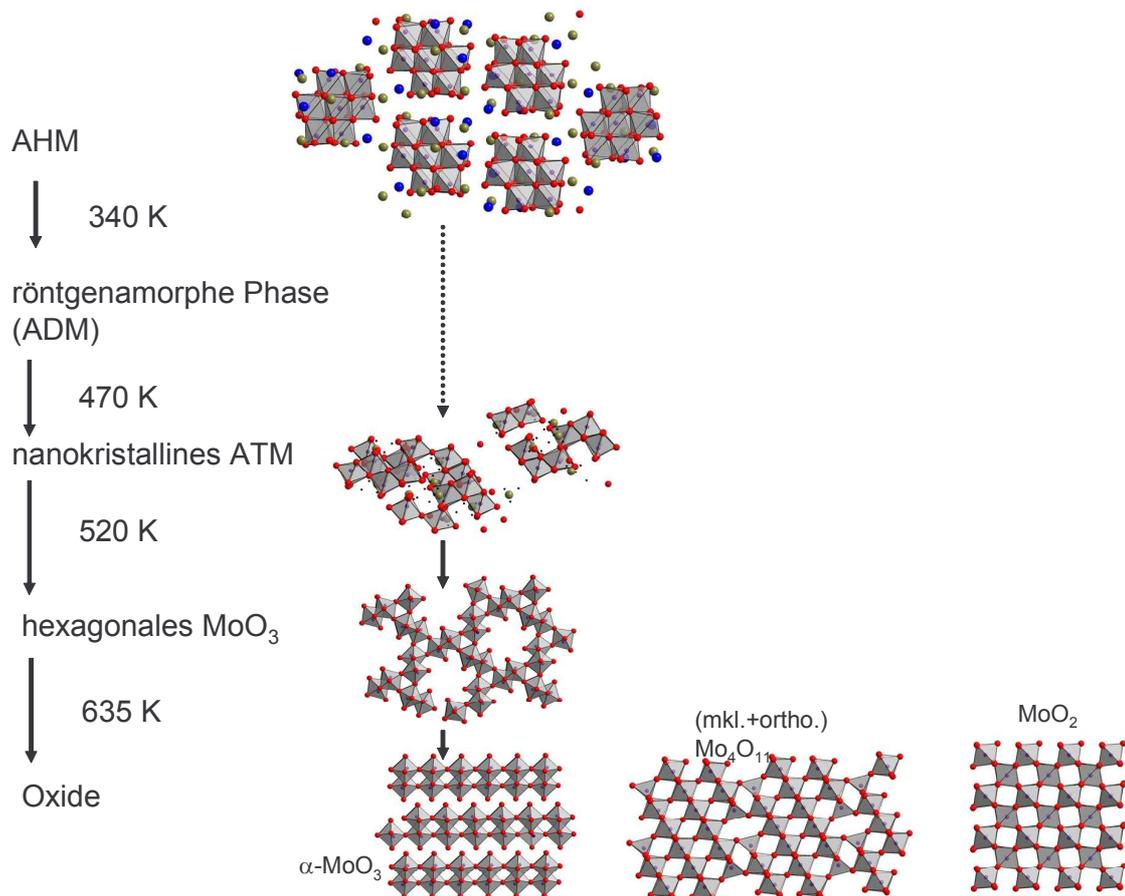


Abbildung 7.21 Zersetzungspfad 1; Schema

nach dem vierten Zersetzungsschritt keine Veränderung mehr. Das läßt darauf schließen, daß nanokristallines Mo_4O_{11} bei der Zersetzung des hexagonalen MoO_3 entsteht und lediglich mit zunehmender Temperatur kristallisiert. In der Atmosphäre mit 5% Propen wird das nanokristalline Mo_4O_{11} , nach seiner Bildung zu MoO_2 reduziert. Die Reduktion von

hexagonalem MoO_3 erfolgt in zwei Schritten, mit Mo_4O_{11} als intermediärer Phase, wie anhand der Entwicklung der Oxidationsprodukte des Propen zu erkennen ist. Daß die Oxidationsprodukte vor dem 4. Zersetzungsschritt nicht zu beobachten sind, läßt zudem den Schluß zu, daß der Gittersauerstoff erst nach der Abgabe aller Liganden zur Verfügung steht, bzw. sich die benötigten oxidischen Defektstrukturen erst hier bilden können. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, daß eine Reduktion der Produkte erst ab dem vierten Zersetzungsschritt erfolgt. Bei der Zersetzung in Helium findet durch den freigesetzten Ammoniak lediglich eine teilweise Reduktion zum Mo_4O_{11} statt.

Für den ersten Zersetzungspfad ergibt sich das in Abbildung 7.21 gezeigte Schema. Alle angegebenen Temperaturen für die verschiedenen Umwandlungen sind, wie eingangs schon erwähnt, als Richtwerte zu verstehen. Die Analyse der MS-Daten aus den in situ XAS Untersuchungen zeigt, daß der zweite Zersetzungsschritt in zwei Teilschritten erfolgt (Abb. 7.8, 7.14, 7.15). Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Mischform aus zweitem und erstem Zersetzungspfad handelt, da die Analyse der DTA Daten für die Mischform ein aufgespaltenes DTA Signal des 2. Zersetzungsschritt zeigt. Daß der erste Zersetzungspfad überwiegt, ist aus der Zersetzungstemperatur des hexagonalen MoO_3 und den zugehörigen MS-Signale zu schließen.

Die Zersetzung von AHM in 5% Wasserstoff in Helium (Abb. 7.16) folgt bis 520 K ebenfalls dem Schema des ersten Zersetzungspfades. Bei dieser Temperatur wird hier, im Gegensatz zur beschriebenen Phasenfolge für den ersten Zersetzungspfad, orthorhombisches MoO_3 gebildet, daß eine starke Vorzugsorientierung nach (110) zeigt. Dieses wird ab 650 K zu MoO_2 reduziert. Die Ausbildung der Vorzugsorientierung, und die direkte Bildung des α - MoO_3 ohne die vorherige Bildung des hexagonalen MoO_3 , können durch den teilweisen Einbau von Wasserstoff in die Struktur verursacht werden. Untersuchungen zur Reduktionskinetik des α - MoO_3 haben gezeigt, daß es zum Einbau von Wasserstoff in die Struktur kommt.^[21] Der Verlauf der RDF zeigt ab 650 K eine rasche Veränderung, die ebenfalls mit einer Reduktion einhergeht. Die in situ XRD Daten zeigen hingegen eine kontinuierliche Entwicklung der Reduktion zum MoO_2 . Die zugehörigen MS-Daten der in situ XAS Messung weisen daraufhin, daß bei 650 K ein Zersetzungsschritt vorliegt. Anhand der RDF kann nicht entschieden werden, ob es sich bei der bei 570 K gebildeten Phase um α - MoO_3 , oder um die hexagonale Phase handelt, wodurch auf die Vergleichbarkeit der beiden Messungen zu schließen wäre.

Die Untersuchungen in statischer Atmosphäre (Luft) entsprechen den Bedingungen (Heiz- und Flußrate), die einen überwiegenden Einfluss des zweiten Zersetzungspfades gewährleisten. Die detektierten Phasen und Umwandlungstemperaturen weichen von denen des ersten Zersetzungspfades ab. Das im Verlauf des 1. Zersetzungspfades, nach dem zweiten Zersetzungsschritt, nanokristallin vorliegende ATM (röntgenamorphe Phase B), liegt nun kristallin vor (Abb. 7.17). Das Zersetzungsprodukt des kristallinen ATM ist eine Mischung von hexagonalem und α -MoO₃. Das hexagonale MoO₃ zersetzt sich bei 630 K (4. Zersetzungsschritt) in α -MoO₃. Die entsprechenden RDF zeigen bei 600 K die Zersetzung des ATM an. Diese Temperatur ist weitaus höher als die im XRD auftretende Umwandlungstemperatur von 530 K. Dies ist auf den Einfluss der höheren Heizraten (5 K/min) im in situ XAS Experiment gegenüber der Heizrate im in situ XRD-Experiment (0.83 K/min) zurückzuführen, die die Zersetzung des ATM zu höheren Temperaturen verschieben. Für den zweiten Zersetzungspfad ergibt sich näherungsweise ein Schema wie es in Abbildung 7.22 gezeigt ist.

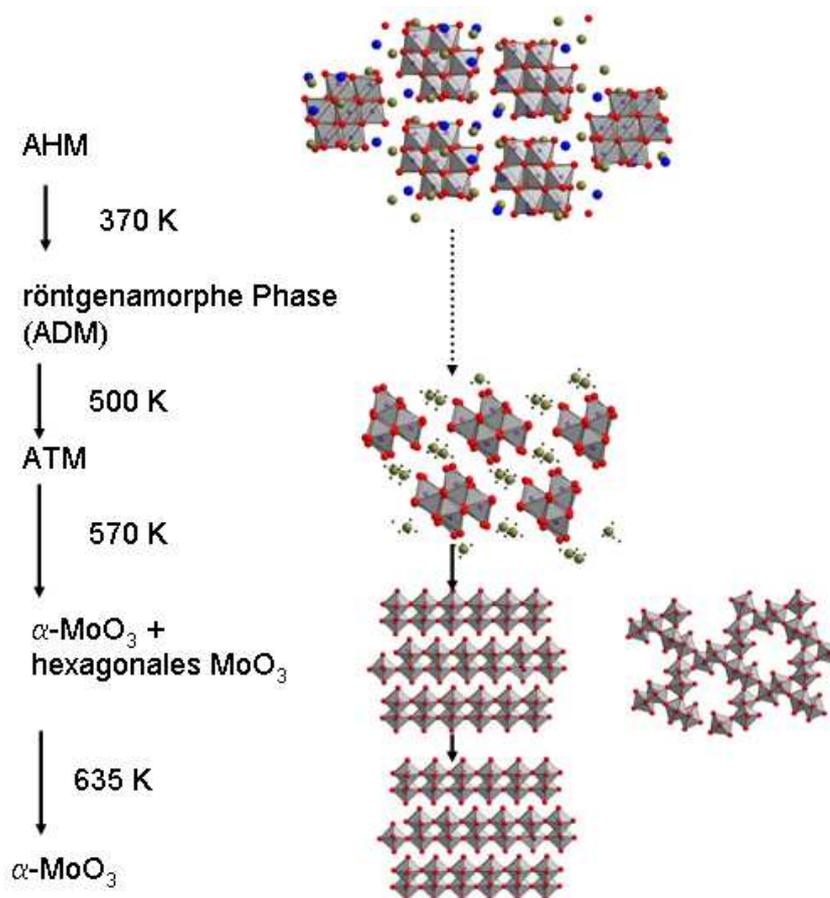


Abbildung 7.22 Zersetzungspfad 2; Schema

Unter den untersuchten in situ Bedingungen wurde kein Ammoniumdekamolybdat (ADM) als Produkt des ersten Zersetzungsschrittes gebildet. Das ADM konnte jedoch ex situ, unter den

Bedingungen des zweiten Zersetzungspfades und einer langen Kristallisationszeit, hergestellt Eine Überprüfung, ob es sich bei der röntgenamorphen Phase A um ein nicht kristallisiertes ADM handelt, wie es für das ATM und die röntgenamorphe Phase B durchgeführt wurde, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden. Die Tatsache, daß sich ADM zu den Bedingungen des 2. Zersetzungspfades unter gewährleistung langer Kristallisationszeit bildet, legt jedoch die Vermutung nahe, daß es sich bei der röntgenamorphen Phase A um ein amorphes Ammoniumdekamolybdat handelt.

7.2.4. Der Zersetzungsmechanismus und ein vereinheitlichendes Zersetzungsschema

7.3.4.1. Allgemeine Betrachtung

Wie in Kapitel 7.2.2 angeführt, ist für die Phasenbildung im zweiten Zersetzungspfad auch eine thermodynamische Kontrolle denkbar. Als die thermodynamisch stabilen Phasen werden die Phasen bezeichnet, die gebildet werden, wenn sich der Festkörper mit den gasförmigen Zersetzungsprodukten in Gleichgewicht setzen kann. Mit den Parametern Heizrate und Flußrate läßt sich der Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei einer gegebenen

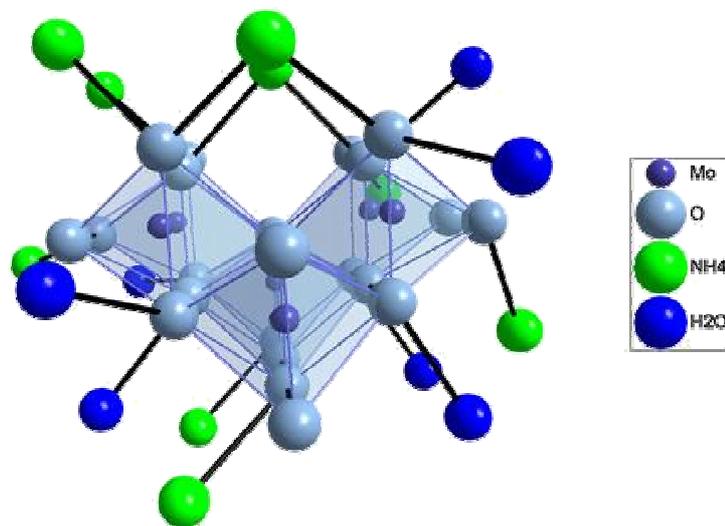


Abbildung 7.23 Das Heptamer des Ammoniumheptamolybdates, abgebildet mit Ammonium und Wasserliganden. Nur Liganden, die mit einem Abstand $R < 2 \text{ \AA}$, zu einem Sauerstoffatom des Heptamers koordiniert sind, sind berücksichtigt.

Temperatur kontrollieren. Dies führt zu der kinetischen Kontrolle des Zersetzungsprozesses. Die kinetisch kontrollierten Produkte sind das nicht kristalline ADM und ATM. Das hexagonale MoO_3 ist ein Produkt der Zersetzung des nanokristallinen ATM. Diese Feststellung wird durch die TG/DTA Daten (Abb. 7.5 und 7.6) unterstützt, in denen der vierte Zersetzungsschritt, im zweiten Zersetzungspfad, kaum noch zu bemerken ist, was auf eine

Abnahme der Bildung des hexagonalen MoO_3 zurückzuführen ist. Die Bildung von nanokristallinem ATM begünstigt demnach die Bildung der hexagonalen Phase, und diese erscheint aus dieser Abhängigkeit heraus ebenfalls als ein kinetisch kontrolliertes Produkt. Die Liganden, Wasser und Ammonium, haben dieser Betrachtung zufolge einen erheblichen Einfluß auf die Zersetzung, da die Kristallisation des ATM und ADM von ihnen abhängt. Das Ammoniumkation, das den größeren Einfluß auf die Strukturen der Ammoniummolybdate hat, wird in nicht stöchiometrischem Verhältnis bei den Phasenumwandlungen vom AHM zum ADM und vom ADM zum ATM abgegeben. Zudem sind die Liganden, wie in Abbildung 7.23 für das AHM veranschaulicht, in Hinblick auf Wasserstoffbrücken sehr unterschiedlich zu den Heptameren koordiniert. Die Rolle der einzelnen Liganden in den strukturellen Umwandlungen vom AHM zum ADM und vom ADM zum ATM ist somit schwer nachvollziehbar. Die MS-Daten der Zersetzung zeigen jedoch, daß die Zersetzung mit der Abgabe von Wasser beginnt und es in Folge zur kontinuierlichen Abgabe von Ammoniak kommt. Die Entfernung der Wasserliganden führt offensichtlich zur Destabilisierung des verbliebenen Fragments. Diese Destabilisierung kann thermodynamisch, im Sinne einer Veränderung der elektronischen Struktur, verstanden werden. Ein kinetischer Einfluß ist hingegen auf sterische Effekte zurückzuführen. Das Entfernen des ersten Liganden vermindert die Barriere der Ablösung weiterer Liganden. Dieses Phänomen wird auch mit

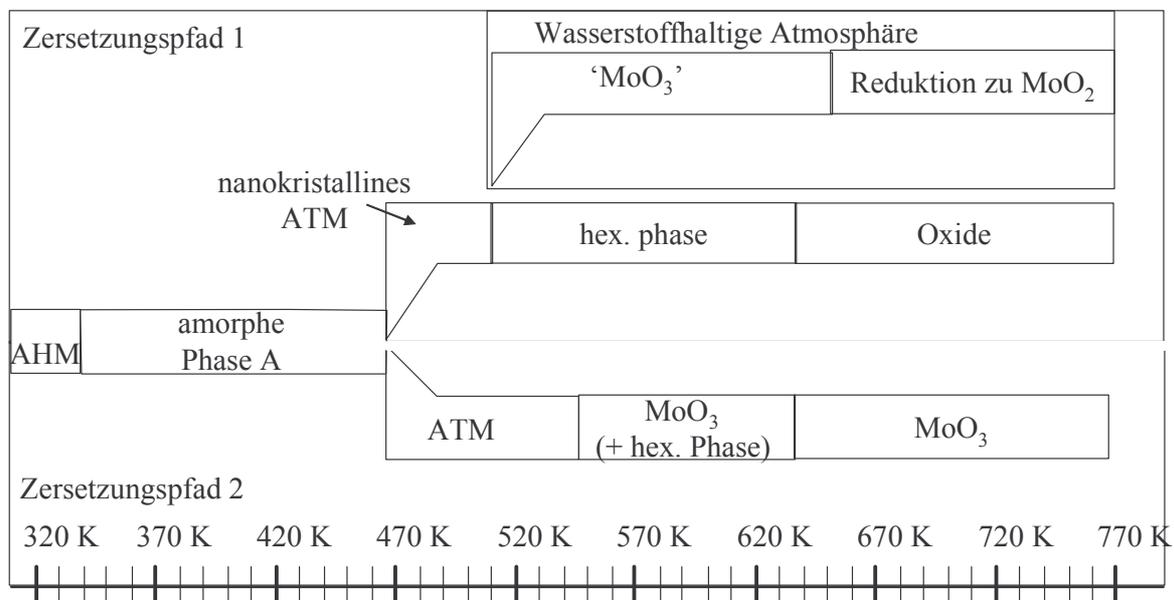


Abbildung 7.24 Zersetzungsschema für Ammoniumheptamolybdat. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind Richtwerte.

Hemistabilität beschrieben. Für die Hemmung der Kristallisation des ADM können zusätzlich strukturelle Eigenschaften mitverantwortlich sein. Die tetraedrische Koordination des Molybdäns durch Sauerstoff (siehe Abbildung 4.2) im Dekamer liegt im Heptamer nicht, und

in den anderen Produkten nur im Mo_4O_{11} vor. Dem entsprechend wird auch für das Mo_4O_{11} eine gehemmte Kristallisation festgestellt. Des Weiteren ist beim Übergang vom AHM zum ADM eine Reorientierung aller Oligomere in Hinblick auf die Ausrichtung der Oktaeder, nötig. In allen Zersetzungsprodukten sind die Oktaeder mit Ausnahme des ATM, in dem diese leicht verkippt vorliegen, einheitlich orientiert. Im AHM hingegen sind sie alternierend orientiert. Zusammenfassend ist das Zersetzungsschema, das sich aus dieser Diskussion ergibt, in Abbildung 7.24 dargestellt.

7.3.4.2. Vergleich mit Literaturergebnissen zur Zersetzung des Ammoniumheptamolybdat

Im Vergleich mit den Schemata, wie sie in der Literatur für die Zersetzung von AHM berichtet werden (Tabelle 4.1), findet sich eine gute Übereinstimmung der Studie Nr. 5 mit dem Schema des 2. Zersetzungspfades. Bei dieser Studie handelt es sich, ebenso wie bei der hier vorliegenden Arbeit, um eine in situ Studie. Es ist die einzige Studie der Literatur, in der ebenso wie in dieser Arbeit kein Ammoniumdekamolybdat beobachtet wurde. In dieser Studie (Studie Nr. 5), wird zusammen mit dem Ammoniumtetramolybdat hexagonales MoO_3 detektiert, das nach dem dritten Zersetzungsschritt rein vorliegt. In der hier vorliegenden Arbeit wird im Gegensatz, ein Gemisch des hexagonalen mit $\alpha\text{-MoO}_3$ detektiert. Das in Studie Nr.5 kein $\alpha\text{-MoO}_3$ als Produkt der Zersetzung von ATM detektiert wird, ist möglicherweise mit dem sehr eingeschränkten 2θ -Bereich der in situ XRD Untersuchungen zu erklären, in denen nicht der stärkste MoO_3 Reflex enthalten ist. Der Umstand, daß in Studie Nr. 5 keine Bildung von ADM detektiert wird, kann durch die nur annähernd erfüllten Bedingungen des zweiten Zersetzungspfades hervorgerufen sein. Eine andere Ursache kann in der gehemmten Kristallisation des ADM begründet liegen, die einer Detektion entgegensteht.

Zu den anderen Studien, in denen alle, oder einige, der Zersetzungsprodukte ex situ identifiziert wurden, bestehen größere Unterschiede. In den Studien 1, 2, 3, 4 und 6 sind sowohl ADM als auch ATM beobachtet worden. Die hexagonale Phase wird nur in den Studien 4, 5 und 6 gefunden. In Studie Nr. 5 ist hexagonales MoO_3 ex situ präpariert worden um die in situ Ergebnisse zu interpretieren. Das hexagonale MoO_3 wird in der Literatur als metastabil beschrieben^[7,8]. Dies kann die Ursache dafür sein, daß die hexagonale Phase nicht ex situ zu erhalten ist. Auch in der vorliegenden Arbeit ist es nicht gelungen, die hexagonale Phase ex situ als Zersetzungsprodukt von AHM zu präparieren. Lediglich Phasenmischungen mit $\alpha\text{-MoO}_3$ konnten hergestellt werden. Ein anderer Grund dafür, daß das hexagonale MoO_3 in den zitierten Studien nicht auftrat, kann darin begründet sein, daß in den entsprechenden Experimenten die Bedingungen des 2. Zersetzungspfades sehr gut erfüllt waren. Die kinetisch

bedingte Bildung des hexagonalen MoO_3 hat möglicherweise gar nicht oder nur sehr gering stattgefunden.

Durch den in dieser Arbeit aufgedeckten sehr großen Einfluss der Parameter Heizrate und Flußrate sowie der Teilchengröße auf den Verlauf der Zersetzung, ist die Variation in den Ergebnissen unterschiedlicher Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten des AHM verständlich. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, daß intrinsische Parameter wie z.B. Verunreinigungen, Defektstrukturen oder eine abweichende Stöchiometrie des Ausgangsprodukts (z.B. Wassergehalt) ebenfalls einen Einfluß auf die Zersetzung haben. Hieraus wird ersichtlich, daß die Angabe von möglichst vielen Details der Untersuchungsbedingungen von kinetisch kontrollierten Reaktionen für deren korrekte Einordnung in Bezug auf die Ergebnisse anderer Untersuchungen nötig ist.

7.3.4.3. Einordnung des gefundenen Mechanismus

Dem hier diskutierten Einfluß des Partialdrucks von Wasser und Ammoniak auf die Zersetzung bzw. auf die Kristallisation der Produkte liegt die Annahme zugrunde, daß er sich über eine Folgereaktion der Zersetzung vermittelt. Erst nach dem Brechen der Bindungen von Wasser und Ammonium zu den vorliegenden Oligomeren, findet die (Rück-)Reaktion des verbliebenen Festkörpers mit den nun in der Gasphase befindlichen Zersetzungsprodukten statt. Dieser Mechanismus kann auch die nicht stöchiometrische Abgabe von Ammonium und die von den Liganden unabhängige Umstrukturierung der Oligomere erklären. Die Umstrukturierung der Oligomere findet zudem unabhängig vom Prozeß der Kristallisation statt. In der Literatur wurden zwei Beispiele gefunden^[9,10] in denen ein Mechanismus, der Sekundärreaktionen gasförmiger Zersetzungsprodukte mit dem verbleibenden Festkörper umfaßt, beschrieben wird. Maciejewskie et al.(2000)^[9] diskutieren dies für die Zersetzung von Cobaltoxalat-dihydrat, wobei auch der Einfluß der Reaktionsatmosphäre untersucht wurde. Galwey et al. (1982)^[10] fanden für die Zersetzung von Ammoniumdichromat eine Säkundereaktion des Ammoniak in der Gasphase mit dem Zersetzungsprodukt Chrom(VI)oxid. Beide beschriebenen Beispiele beinhalten jedoch keine von den Sekundärreaktionen abhängige Kristallisation. Der Einfluß von Sekundärreaktionen auf die Kinetik und den Mechanismus von Zersetzungsprozessen wird in der entsprechenden Übersichtsliteratur^[11-15] nicht diskutiert. Zudem beschränkt sich die Betrachtung zumeist auf Entwässerungsvorgänge. Die entsprechenden Modelle beziehen sich auf geometrische Beschreibungen der Grenzschicht zwischen Festkörper und Gasphase und die Ausbildung der Produkte^[11]. Hierbei wird berücksichtigt, daß die Kristallisation des Zersetzungsproduktes die Zersetzung hemmen kann. Die Hemmung wird durch eine kristalline Produktschicht

begründet, die die Diffusion der gasförmigen Zersetzungsprodukte aus dem Edukt heraus verhindert. Koga et. al. (2002)^[15] diskutieren unter anderem die Ausbildung einer partiellen Schmelze, die erst nach Abgabe der Liganden kristallisiert, an der Oberfläche des Festkörpers als Produkt der Zersetzung. Ein sekundärer Einfluss der Gasphase auf die Kristallisation oder die gebildeten Produkte wird nicht diskutiert. L'vov (2001)^[14] schlägt eine partielle Sublimation des Festkörpers vor, die durch die Zersetzung verursacht wird. Aus der entstehenden Gasphase werden die niedrig kondensierenden Phasen als Produkte abgeschieden. Die Betrachtung bezieht sich auf einen umfassenden Katalog von Substanzen, der auch Ammoniumsalze beinhaltet. Bei der Überlegung, ob die Modelle von Koga et al. (2002)^[14] und L'vov (2001)^[15] den für die AHM Zersetzung vorgeschlagenen Mechanismus beinhalten, stellt sich die Frage nach einer auftretenden partiellen Schmelze bzw. Sublimation des AHM während der Zersetzungsschritte. Ob es zu einer partiellen Schmelze während der

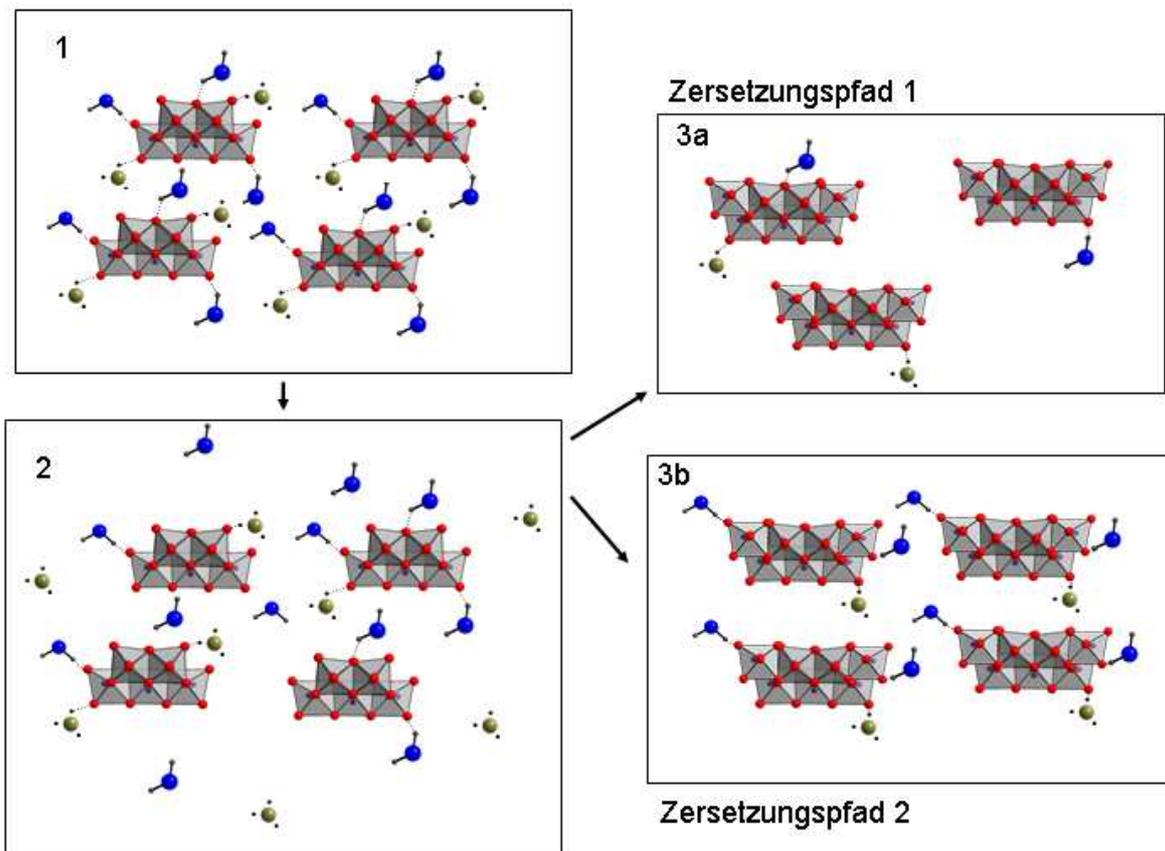


Abbildung 7.25 Graphische Darstellung des Modells des Zersetzungsmechanismus anhand einer fiktiven Struktur. 1) Kristalliner Ausgangszustand. 2) Lösen der Bindungen der Liganden. 3a) Polykondensation ohne Kristallisation. (Niedriger Partialdruck der Liganden in der Gasphase) 3b) Polykondensation und Kristallisation. (Hoher Partialdruck der Liganden in der Gasphase.)

Abgabe von Wasser und Ammoniak kommt, kann nicht geklärt werden. Die Morphologie der Zersetzungsprodukte der ungemörserten Probe machen das Auftreten einer Schmelze unwahrscheinlich (Abb. 7.10). Es liegen hier einzelne Kristallite vor. Die Morphologie der

Zersetzungsprodukte der gemörserten Produkte kann auf eine partielle Schmelze zurückgeführt werden (Abb. 7.10). Denkbar ist jedoch auch, daß die auftretende einheitliche Struktur durch den Druck beim Mörsern entsteht. Die partielle Sublimation der Probe inklusive der Oligomere, wird für die Zersetzungstemperaturen (~300 K für das AHM, ~470 K für das ADM und 530 K für das ATM) ausgeschlossen.

Das in dieser Arbeit für den Zersetzungsmechanismus vorgeschlagene Modell stimmt mit denen von Koga et al. (2002)^[14] und L'vov (2001)^[15] jedoch in sofern überein, als hier angenommen wird, daß bei den Zersetzungsschritten zunächst eine amorphe, kondensierte Phase entsteht, die gegebenenfalls kristallisiert. Allen drei Modellen ist somit die Auflösung des strukturellen Verbandes während eines Zersetzungsschrittes und die anschließende Restrukturierung gemein. Die Unterschiede liegen im angenommenen (Aggregat-) Zustand bei den Zersetzungsschritten. Das Modell für den Zersetzungsmechanismus, das in dieser Arbeit für die Zersetzung des AHM vorgeschlagen wird, ist in Abbildung 7.25 gezeigt.

7.3.4.4. Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf die Katalyse

Für den ersten Zersetzungspfad folgt, daß durch die Bildung der hexagonalen Phase die Abgabe der Liganden (Wasser und Ammoniak) bei einer Temperatur von ~ 630 K erfolgt. Die Abgabe der Liganden ist die Voraussetzung für eine Reduktion des Molybdäns. Diese Temperatur entspricht zudem derjenigen, in der die Sauerstoffatome der Molybdänoxide hinreichend mobil werden, um Partialoxidationsreaktionen zu ermöglichen^[16]. Es kommt zudem in Folge der Mobilität der Sauerstoffatome zur Ausbildung von Defektstrukturen im MoO₃.^[16] Es kann also, durch die kinetische Kontrolle der Zersetzung und die Wahl der Reaktionsatmosphäre, der Reduktionsgrad der Produkte und eine einhergehende Defektstruktur eingestellt werden. Das System (Mo,V,W)₅O₁₄ (Mo: 80 atom%, V: 17 atom%, W: 3 atom%) ist ein guter Katalysator für verschiedene Partialoxidationsreaktion. Es wird aus einer sprühgetrockneten Lösung von AHM, Ammoniummetawolframat und Vanadiumoxid präpariert. Das Produkt der Sprühtrocknung ist ein amorphes Material, welches durch Tempern bei 620 K in Luft (Heizen von RT-620 K mit 5 K/min, 2h halten) aktiviert wird.^[17] Die Kalzinierungstemperatur von 620 K entspricht der in dieser Arbeit ermittelten Temperatur der Zersetzung des hexagonalen MoO₃. Das Produkt der Kalzinierung ist ein amorphes ‚Mo₅O₁₄‘. Im Falle des gemischten System (Mo,V,W)₅O₁₄ bilden sich bei der entsprechenden Temperatur also defektreiche Strukturen auf der Basis der Struktur des Mo₅O₁₄ (Abbildung 4.6), die die katalytisch aktiven Zentren beinhalten. Zur Ausbildung dieser Strukturen scheint die ‚Dotierung‘ mit Wolfram und Vanadium notwendig zu sein. Die

Existenz von reinem Mo₅O₁₄, wie es von Kihlberg et al. (1963)^[19] berichtet wird, erscheint unwahrscheinlich. Umfangreiche Präparationsbemühungen blieben bisher erfolglos.^[17, 20]

Referenzen

1. Hanafi Z. M., Khilla M. A., Askar M. H., *Thermochimica Acta*, **45** (1981) 221-232.
2. Murugan R., Chang H., *J. Chem. Soc., Dalton TRans.*, **20** (2001) 3125-3132
3. Botto I. L., Cabello C. I., Thomas H. J., *Mater. Chem. Phys.*, **47** (1997) 37
4. Botto I. L., Garcia A. C., Thomas H. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **53**(8) (1992) 1075
5. Frahm R., *Rev.Sci.Instrument*, 60(7) (1989) 2515-2518
6. March A., *Z. Kristallogr.*, **81** (1932) 285
7. Mougin O., Dubois J.-L. Mathieu F., Rousset A., *Journal of Solid State Chemistry*, **152** (2000) 353-360
8. Guo J., Zavalij P., Wittingham M.S., *Journal of Solid State Chemistry* **117** (1995) 323-332
9. Maciejewski M., Ingier-Stocka E., Emmerich W.-D., Baiker A., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60** (2000) 735-758
10. Galwey A.K., Pöppl L., Rajam S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79** (1983) 2143-2151
11. Galwey A.K., *Thermochimica Acta*, **355** (2000) 181-238
12. Galwey A.K., Brown M.E., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60** (2000) 863-877
13. Brown M.E., Brown R.E., *Thermochimica Acta*, **357-358** (2000) 133-140
14. L'vov B.V., *Thermochimica Acta*, **373** (2001) 97-124
15. Koga N., Tanaka H., *Thermochimica Acta*, **388** (2002) 41-61
16. Ressler T., Wienold J., Jentoft R.E., Neisius T., *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 67-83.
17. Knobl S., persönliche Mitteilung
18. Kierkegaard P., *Arkiv Kem.*, **23**(21) (1964) 223.
19. Kihlberg L., *Arkiv för Kemi*, **21** (1963) 427-437
20. Blume A., persönliche Mitteilungen
21. Ressler T.; Wienold J.; Jentoft R.E., *Solid State Ionics*, **141-142** (2001) 243-251

8. Untersuchung der thermischen Behandlung von Heteropolymolybdaten mit Keggin-Struktur

8.1. Resultate

8.1.1. In situ XRD Untersuchungen

8.1.1.1. Freie Säure, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 8.1 sind die Serien von Röntgendiffraktogrammen der thermische Behandlung (TPR¹⁴) der freien Säure ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) in 20 % Sauerstoff in Helium (8.1A) und in Helium (8.1B) zu sehen. Die Zersetzung beginnt bereits bei der Starttemperatur der in situ XRD Messungen, 315 K, mit der Bildung einer Phase, die anhand der Röntgendiffraktogramme mit einem 2θ -Bereich von 17.5° - 30° nicht identifiziert werden kann. Es bildet sich bei dieser Temperatur auch die kristallwasserfreie Phase der freien Säure [ICSD 90636]^[22] mit hexagonaler Symmetrie. Der Kristallisationsgrad dieser Phase nimmt ab ~ 620 K stark ab. Bei 670 K wird die Bildung von β - und α - MoO_3 beobachtet.

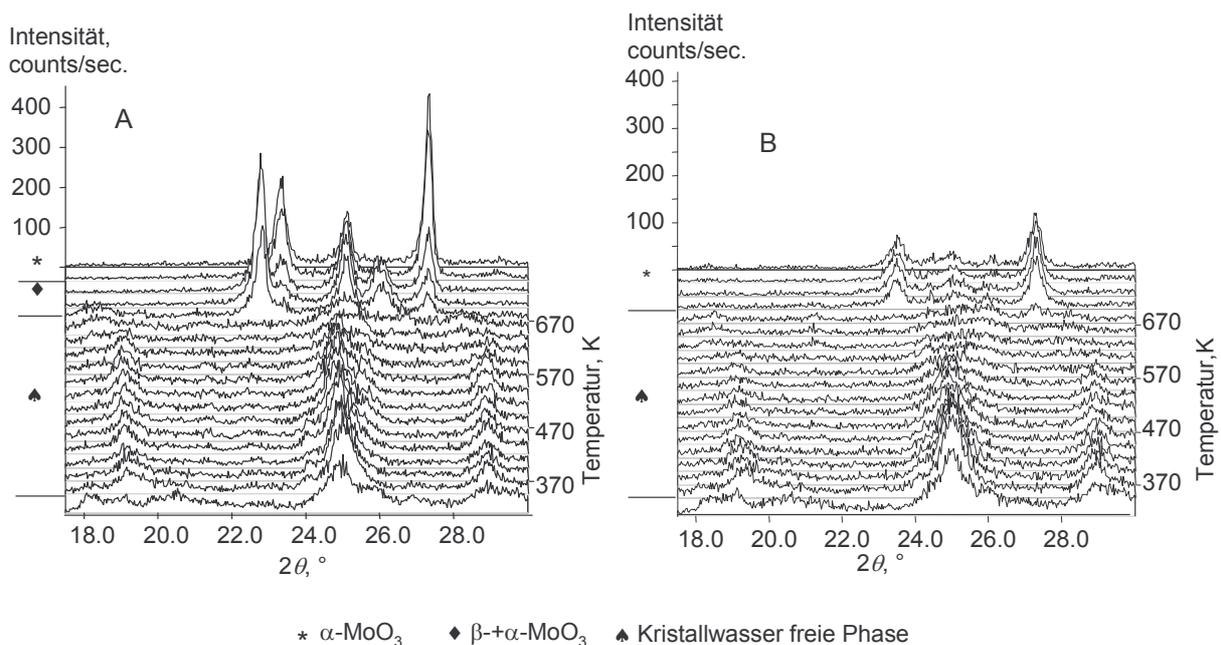


Abbildung 8.1 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in A) 20% Sauerstoff in Helium und B) in Helium.

Das β - MoO_3 wandelt sich bei 700 K in α - MoO_3 um. Die Phasenfolge der thermischen Zersetzung in Helium entspricht im Wesentlichen der Phasenfolge in 20% Sauerstoff. Im Gegensatz zur Zersetzung in 20% Sauerstoff findet jedoch schon ab 570 K eine Abnahme der Kristallinität der kristallwasserfreien Phase statt. Bei ~ 670 K bildet sich nur α - MoO_3 . Die

¹⁴ Temperatur programmierte Reaktion

Kristallinität des hier gebildeten α - MoO_3 ist deutlich geringer, als die des in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gebildeten.

Zur besseren Analyse der einzelnen Phasen sind Temperaturen in den entsprechenden Stabilitätsbereichen der einzelnen Phasen in einer gesonderten Messung angefahren worden. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 8.2 gezeigt. Bei 315 K kann das 8-Hydrat identifiziert werden. Zu dieser Phase lassen sich in der Literatur keine

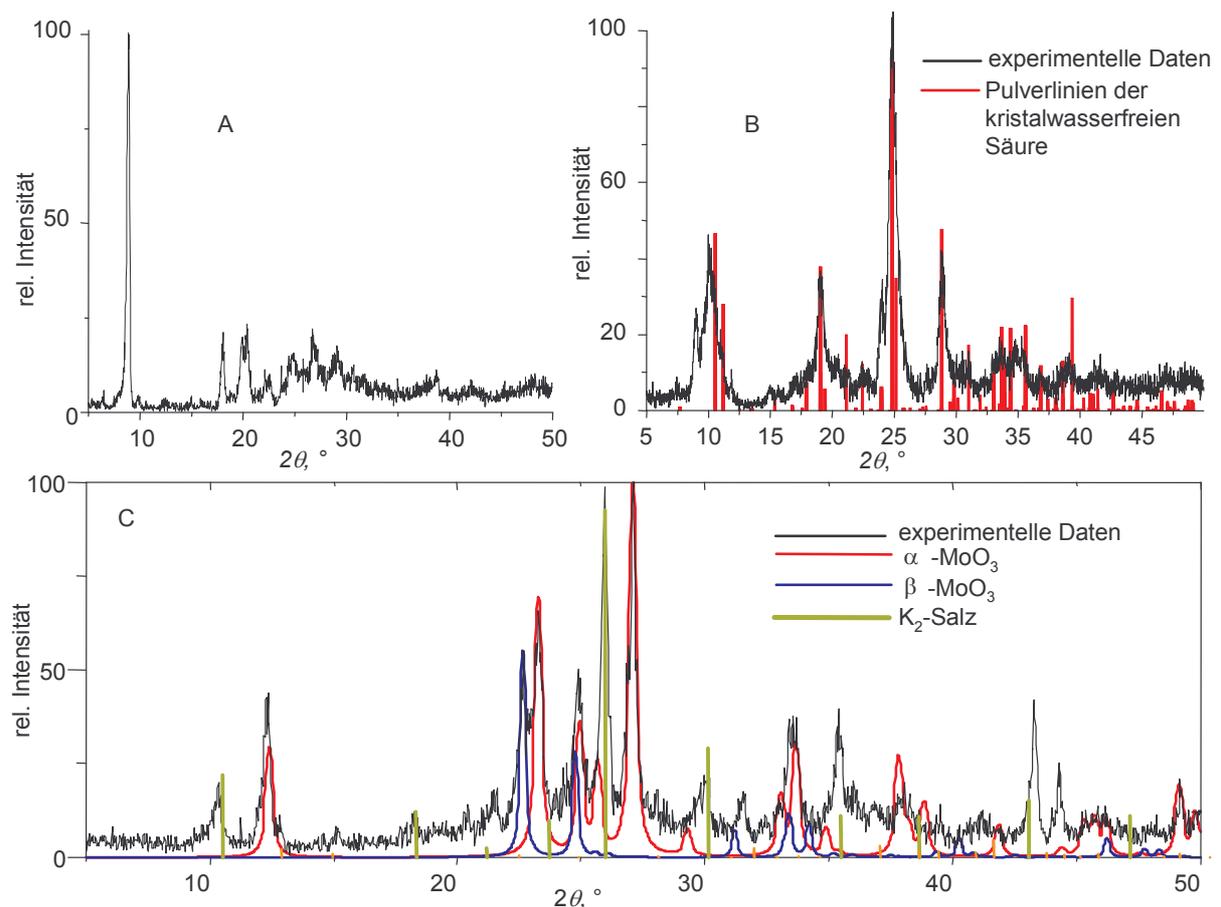


Abbildung 8.2 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 20% Sauerstoff in Helium bei 315 K (A), 350 K (B) und bei 670 K (C).

Einkristallstrukturdaten und keine berichteten Pulverlinien finden. Die Identifizierung erfolgt anhand des Vergleichs des Pulverdiffraktogramms mit denen aus der Literatur[13, 15, 26]. Bei 315 K (Abb. 8.2B) liegt die kristallwasserfreie Säure in einer Struktur mit hexagonaler Symmetrie vor. In den Strukturdaten dieser Phase sind lediglich die Molybdänplätze bestimmt [ICSD 90636]^[22]. Da die Kristallinität dieser Phase nicht sehr hoch ist (Teilchengröße ~14 nm), wurde auf eine Anpassung simulierter Daten verzichtet. Die experimentellen Daten sind zusammen mit den für die kristallwasserfreie Säure simulierten Pulverlinien gezeigt. Das Pulverdiffraktogramm bei 670 K zeigt die bereits in der kontinuierlichen in situ Messung (Abbildung 8.1) identifizierten Molybdänoxide, α - und β - MoO_3 . Zusätzlich kann hier eine

Phase identifiziert werden, deren Reflexlagen mit denen des kubischen

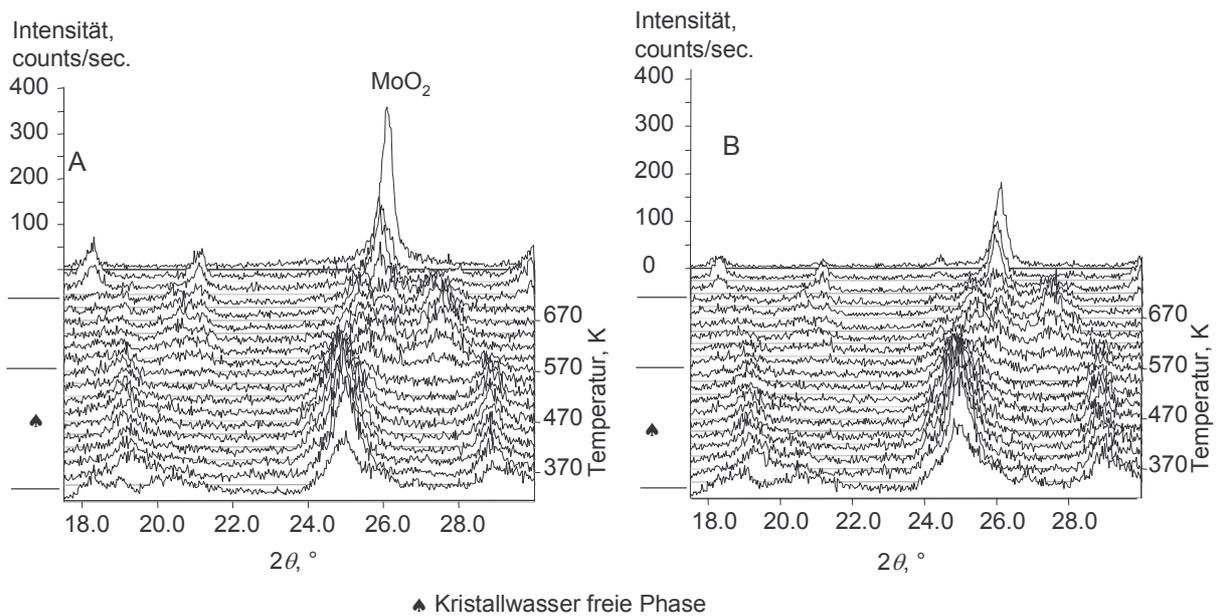


Abbildung 8.3 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen in Helium (A) und in 5% Wasserstoff in Helium (B). Die Stabilitätsbereiche der Phasen sind angedeutet. Der stärkste Reflex des MoO_2 , ist gekennzeichnet.

Alkali-Salzes, $\text{K}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, [ICSD 209] übereinstimmen. Die simulierten Pulverlinien für das Alkali-Salz sind abgebildet.

Die Serien der Pulverdiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen (8.3A) in Helium und in 5% Wasserstoff in Helium (8.3B) sind in Abbildung 8.3 gezeigt. Die Serien der Röntgendiffraktogramme für die beiden Atmosphären sind nahezu identisch. Ab 320 K findet, entsprechend der Behandlung in Sauerstoff und reinem Helium, die Bildung der kristallwasserfreien Säure statt. Diese wandelt sich bei 570 K in eine nicht identifizierte Phase um. Bei 700 K wird die bereits in sauerstoffhaltiger Atmosphäre detektierte Phase, deren

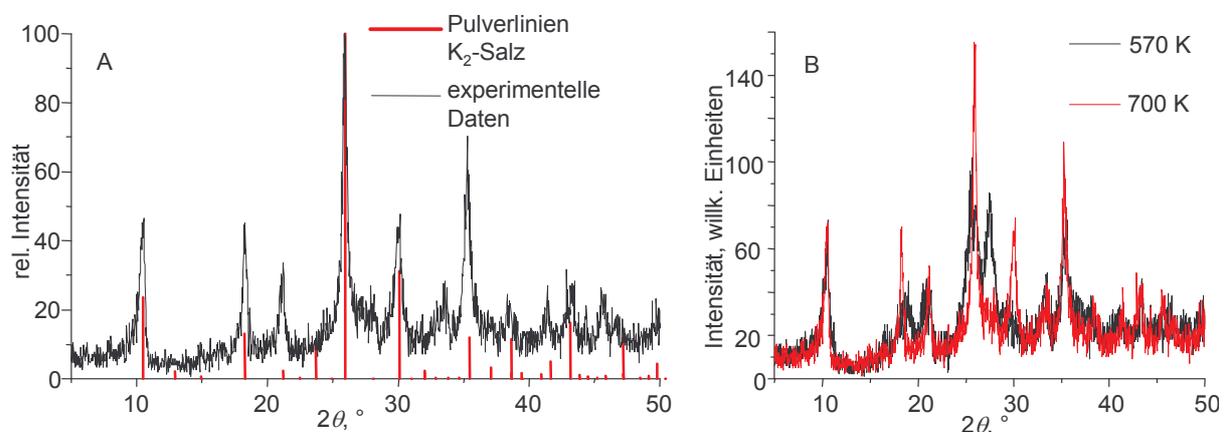


Abbildung 8.4 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen. A) bei 700 K; B) Die Röntgendiffraktogramme bei 700 K und 570 K im Vergleich.

Reflexe mit den Pulverlinien des kubischen Alkali-Salzes [ICSD 209] übereinstimmen, gebildet. Reduktion zum MoO_2 tritt bei 770 K ein.

In einer gesonderten in situ Untersuchung sind zur besseren Phasenidentifikation spezielle Temperaturen in einer Atmosphäre von 10% Propen in Helium angefahren worden. Das Röntgendiffraktogramm, aufgenommen bei 700 K, und eine Kombination der Röntgendiffraktogramme bei 570 K und 700 K sind in Abbildung 8.4A bzw. 8.4B gezeigt. Das Röntgendiffraktogramm bei 700 K (8.4A) ist zusammen mit den Pulverlinien des Alkali-Salzes [ICSD 209] gezeigt. Die Übereinstimmung der simulierten Pulverlinien mit den Reflexen des Diffraktogramms ist ersichtlich. Aus dem Vergleich der Pulverdiffraktogramme bei 570 K und 700 K (8.4B) ist eine Übereinstimmung für einen großen Teil der Reflexe beider Phasen ersichtlich. Dies läßt auf eine Strukturverwandtschaft der Phasen schließen.

Die Serie der in situ Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen

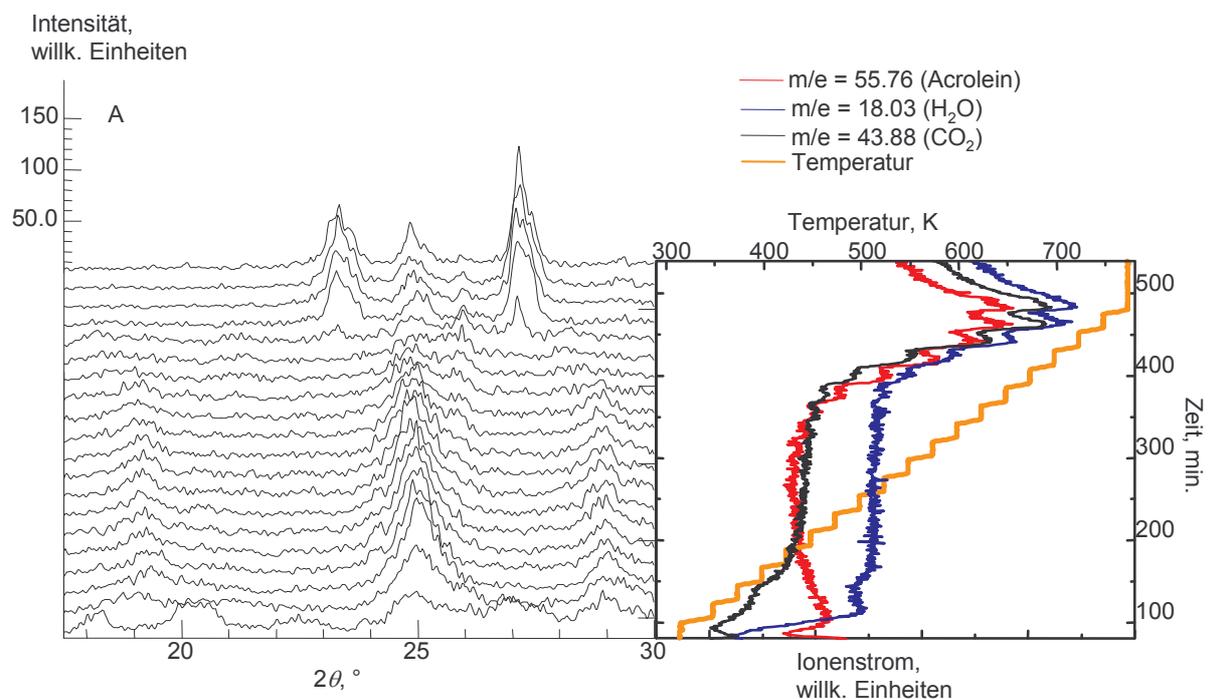


Abbildung 8.5 A) Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen.

+ 10% Sauerstoff in Helium ist in Abbildung 8.5A gezeigt. Die Phasenfolge entspricht jener der TPR in Helium. Die Kristallinität der kristallwasserfreien Säure nimmt beginnend mit 640 K ab. Ab 700 K ist die Bildung von $\alpha\text{-MoO}_3$ zu beobachten. Die zugehörigen MS-Daten für die Massen $m/e = 18$ (H_2O), $m/e = 44$ (CO_2) und $m/e = 56$ (Acrolein) sind in Abbildung 8.5B gezeigt. Das ‚abgestufte‘ Erscheinungsbild der Kurven resultiert aus den Heizperioden und den isothermen Haltezeiten, in denen die Röntgendiffraktogramme aufgenommen werden. Ab

620 K tritt das Partialoxidationsprodukt Acrolein auf. Simultan mit der Bildung des Acrolein setzt die Reaktion zu Wasser und CO₂ ein.

8.1.1.2. Cs₂-Salz, Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O

Die Serie der Röntgendiffraktogramme der in situ XRD Untersuchung des Cs₂-Salzes, Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O, gemessen in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium sind in Abbildung 8.6A und die zugehörigen MS Daten in Abbildung 8.6B gezeigt. Ab 670 K wird α-MoO₃ gebildet. Der Anteil an gebildetem α-MoO₃ beträgt ~ 23% bei 770 K. Die Partialoxidation des Propens setzt bei 600 K ein. Auch hier ist zu berücksichtigen, daß das abwechselnde Heizen und Halten der Temperatur einen ‚stufigen‘ Verlauf der MS-Daten bewirkt. Das Cs₂-Salz zeigt im untersuchten Temperaturbereich eine gleichmäßige thermische Ausdehnung. Der kubische Gitterparameter *a* vergrößert sich von *a* = 11.79 Å (Raumtemperatur) auf *a* = 11.91 Å (770 K). Die Kristallinität vor und nach der Behandlung

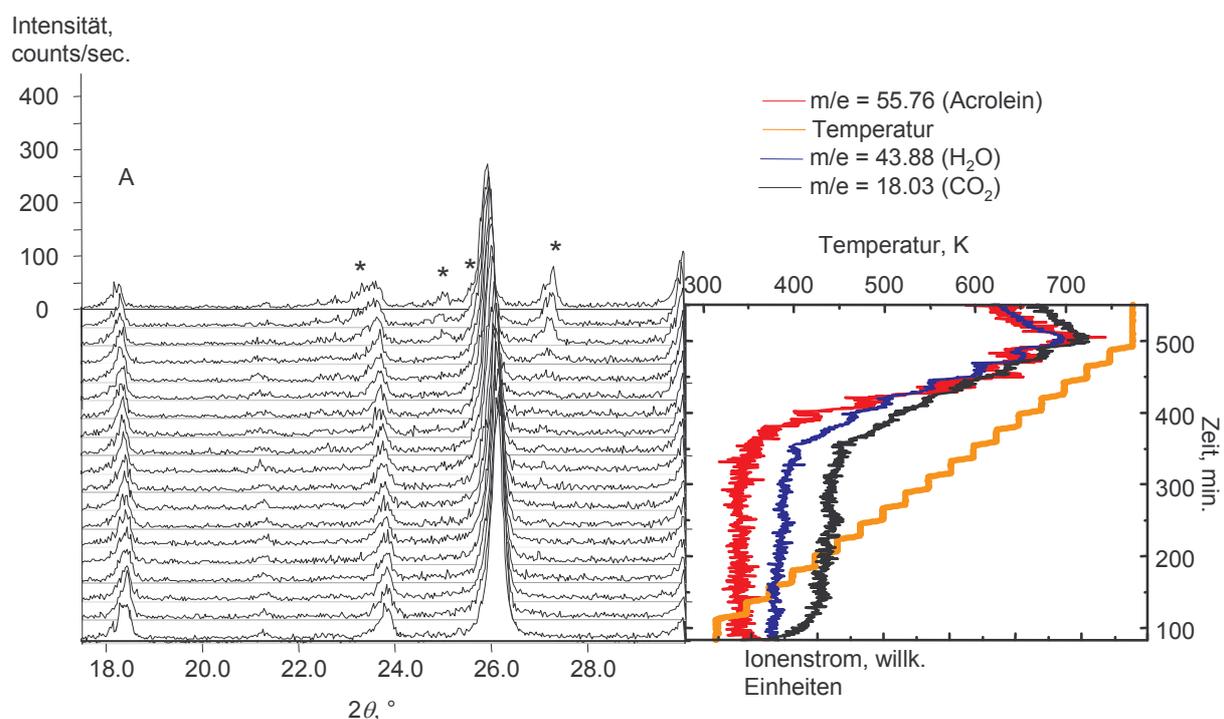


Abbildung 8.6 A) Röntgendiffraktogramme der Behandlung des Cs₂-Salzes in 10% Propen + 10% Sauerstoff. Die Reflexe des α-MoO₃ sind mit ‚*‘ gekennzeichnet. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen.

ist vergleichbar (Kristallitgrößen: 36.25 nm vor, und 39.03 nm nach der Behandlung). Nach der Behandlung liegen veränderte Intensitätsverhältnisse der Reflexe des Cs₂-Salzes vor. Die größten Veränderungen zeigen die Reflexe 110 und 400. In Abbildung 8.7A sind zur

Illustration dieser Änderung, die Pulverlinien der Diffraktogramme des Cs₂-Salz vor und nach der Behandlung gezeigt. Die gezeigten Pulverlinien resultieren aus Reflexanpassungen.¹⁵

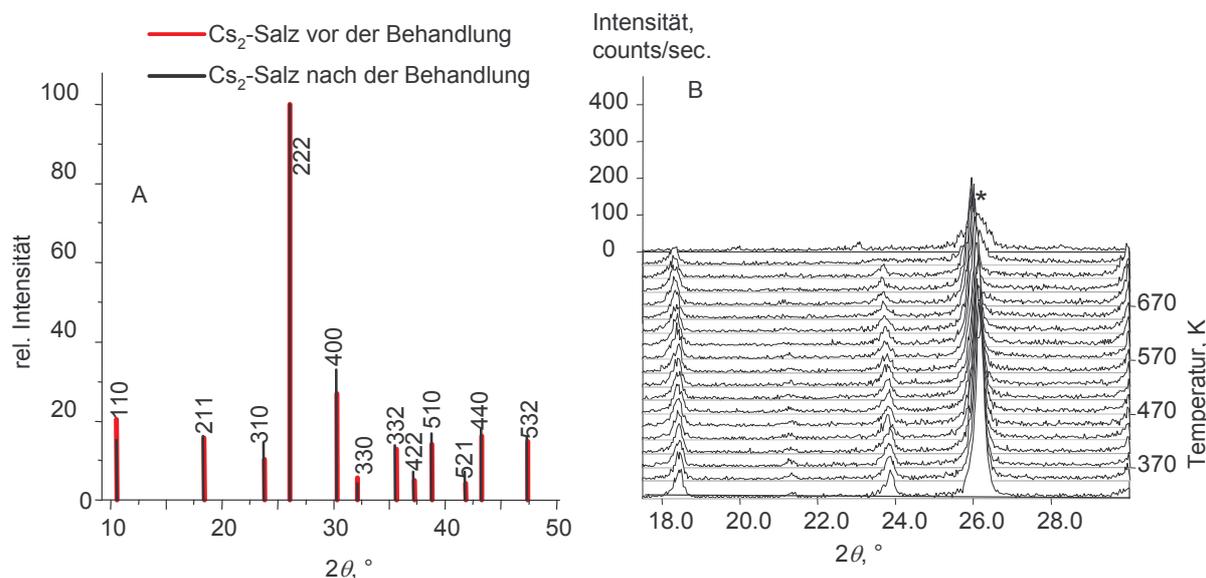


Abbildung 8.7 A) Vergleich der Pulverlinien des Cs₂-Salz vor und nach der Behandlung in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. B) Serie der Röntgendiffraktogramm des Cs₂-Salz gemessen während der Behandlung in 10% Propen. Der stärkste Reflex des MoO₂ ist mit *,* gekennzeichnet.

Die Serie der Röntgendiffraktogramme, gemessen während der TPR des Cs₂-Salz in 10% Propen in Helium, ist in Abbildung 8.7B gezeigt. Die thermische Ausdehnung entspricht der bei der Behandlung des Cs₂-Salzes in 10% Propen + 10% Sauerstoff beobachteten. Eine Linienverbreiterung konnte bis 695 K nicht beobachtet werden, jedoch ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Reflexe bei dieser Temperatur. Das Diffraktogramm bei 720 K zeigt eine deutliche Linienverbreiterung (Teilchengröße: 16 nm gegenüber 32.3 nm). Ab 745 K wird MoO₂ gebildet. Bei 770 K liegt hauptsächlich MoO₂ und, in geringen Anteilen, eine nicht identifizierte Phase vor. Die Pulverlinien dieser Phase befinden sich in Anhang E, Tabelle E1.

8.1.2. In situ XAS Untersuchungen

8.1.2.1. Freie Säure, H₃PMo₁₂O₄₀*13H₂O

Die Serie der RDF, gemessen während der TPR in 20% Sauerstoff in Helium der freien Säure, ist in Abbildung 8.8A zusammen mit dem Verlauf der Masse $m/e = 18$ (H₂O) (8.8B) aus den zugehörigen MS-Daten gezeigt. Die x-Achse der MS-Daten entspricht hier den Ionenströmen, die normalerweise auf der y-Achse abgebildet werden. Die unübliche Darstellung wurde gewählt (siehe auch Kapitel 7), um eine gemeinsamen Zeitachse der XAS-

¹⁵ Einzelreflexanpassungen mit WinXPow der Firma Stoe, Pseudo-Voigt Funktion. Integrale Intensitäten

Daten mit den MS Daten zu erhalten. Diese Art der Darstellung ermöglicht einen besseren, graphischen Zugang zu simultanen Ereignissen in den XAS- und MS-Daten.

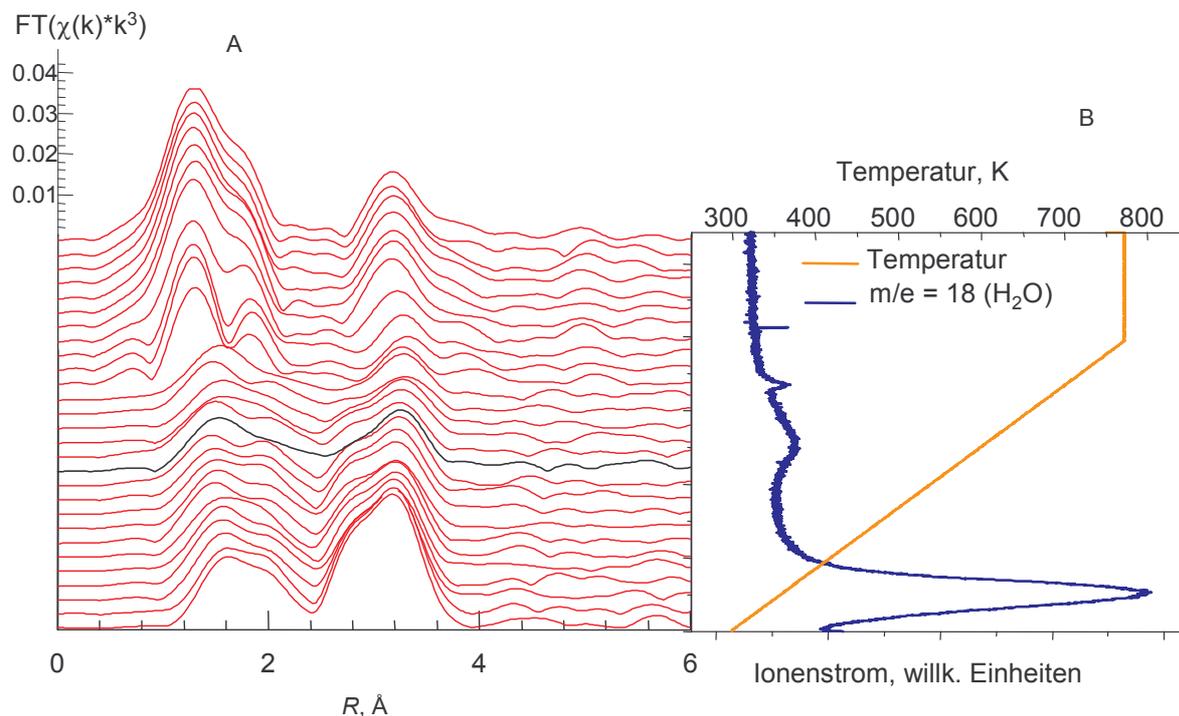


Abbildung 8.8 TPR der freien Säure in 20% Sauerstoff in Helium. A) Serie RDF der in situ XAS Daten. B) Zugehöriger Verlauf der Masse $m/e = 18$ (H_2O).

Es treten drei Entwässerungsschritte auf. Der Erste beginnt bei 300 K. In diesem Schritt wird der größte Teil des Wassers abgegeben ($\sim 80\%$ des gesamten Wasser, berechnet aus der Fläche unter der Kurve). Ab 560 K ist ein flaches Wassersignal zu beobachten (560 K - 680 K, $\sim 19\%$ des abgegebenen Wassers), gefolgt von einem kleinen Signal bei 680 K ($\sim 1\%$ des abgegebenen Wassers). Mit dem Einsetzen des zweiten Entwässerungsschritts bei 560 K wird die erste Schale (um $1,8 \text{ \AA}$) breiter. Die entsprechende RDF ist in Abbildung 8.8A gekennzeichnet. Nach dem dritten Entwässerungsschritt, bei 690 K, liegt eine RDF vor, die eine deutlich höhere Amplitude in der ersten Schale aufweist. Bei 770 K entspricht die RDF der des $\alpha\text{-MoO}_3$ (Anpassung siehe Anhang E, Abb. E1 und Tabelle E-2). Die Bildung von $\alpha\text{-MoO}_3$ wurde durch eine ‚post mortem‘ XRD Analyse der Ausbauprobe bestätigt.

In Abbildung 8.9A ist die Serie der RDF, gemessen während der TPR der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff, zu sehen. Die zugehörigen MS-Daten ausgewählter Massen sind in Abbildung 8.9B gezeigt. Ab 300 K findet auch hier eine Entwässerung der Probe statt. Gegenüber der Entwässerung in einer Atmosphäre mit 20% Sauerstoff, Abbildung 8.8B, ist das Signal etwas verbreitert. Es erstreckt sich von 300 K bis 500 K gegenüber 300 K bis 450

K in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Ab 560 K, werden die Produkte der Partialoxidation (Acrolein) sowie der Totaloxidation (CO_2 und Wasser) gebildet. Die kontinuierliche Zunahme

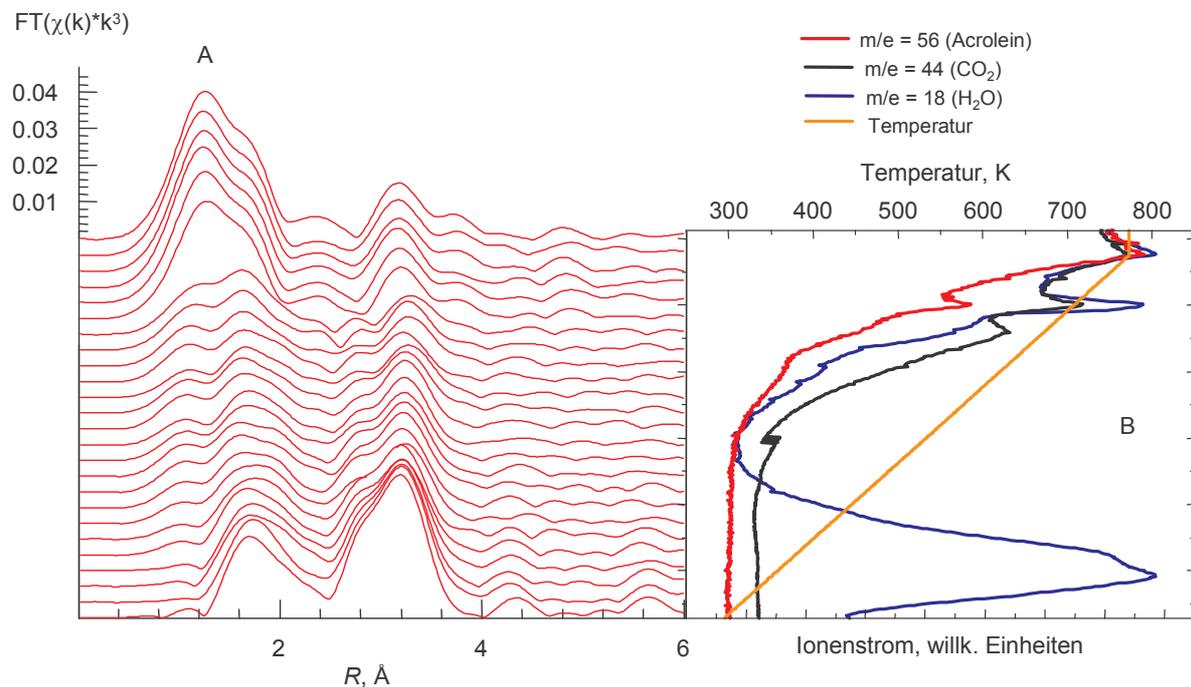


Abbildung 8.9 TPR der freien Säure in 10% Propen +10% Sauerstoff in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS Daten. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen.

der Massen ist bei 600 K durch eine Spitze in der CO_2 Entwicklung unterbrochen und bei 680 K durch eine Spitze in den Signalen aller Massen. Nach dem Erreichen der Endtemperatur von 770 K gehen die Signale der gezeigten Massen leicht zurück. Die RDF zeigen bereits ab 370 K, während des ersten Entwässerungsschrittes, eine Verbreiterung der ersten Schale. Bis 700 K verändern sich die RDF kontinuierlich. Bei 700 K zeigen die erste und zweite Schale eine erhöhte Amplitude. Sie entspricht der des $\alpha\text{-MoO}_3$ (Anpassung in Anhang E, Abb. E2 und Tabelle E-3). Auch hier bestätigt die ‚post mortem‘ XRD Analyse die Bildung von $\alpha\text{-MoO}_3$. Die Entwicklung der Serie RDF, gemessen während der TPR in 10% Propen in Helium, der freien Säure (Abbildung 8.10A), ist deutlich von denen der Behandlung in sauerstoffhaltigen Atmosphären (Abb. 8.8 und 8.9) verschieden. Ab 370 K verbreitert sich die erste Schale. Bis zur Endtemperatur von 770 K sind die Änderungen der ersten und der zweiten Schale kontinuierlich, wobei die Amplitude der ersten Schale zunimmt und die der zweiten abnimmt. Der erste und zweite Entwässerungsschritt (Abb. 8.10B) entsprechen denen der Behandlung der freien Säure in 20% O_2 in Helium (Abb. 8.8). Ein dritter Entwässerungsschritt tritt auch hier auf, jedoch bei einer Temperatur von 770 K gegenüber 690 K bei der TPR in 20% Sauerstoff. Im Verlauf der zugehörigen MS-Daten (Abbildung

8.10B) ist das Partialoxidationsprodukt Acrolein nicht zu detektieren. CO_2 wird zusammen mit dem zweiten und dritten Entwässerungsschritt gebildet.

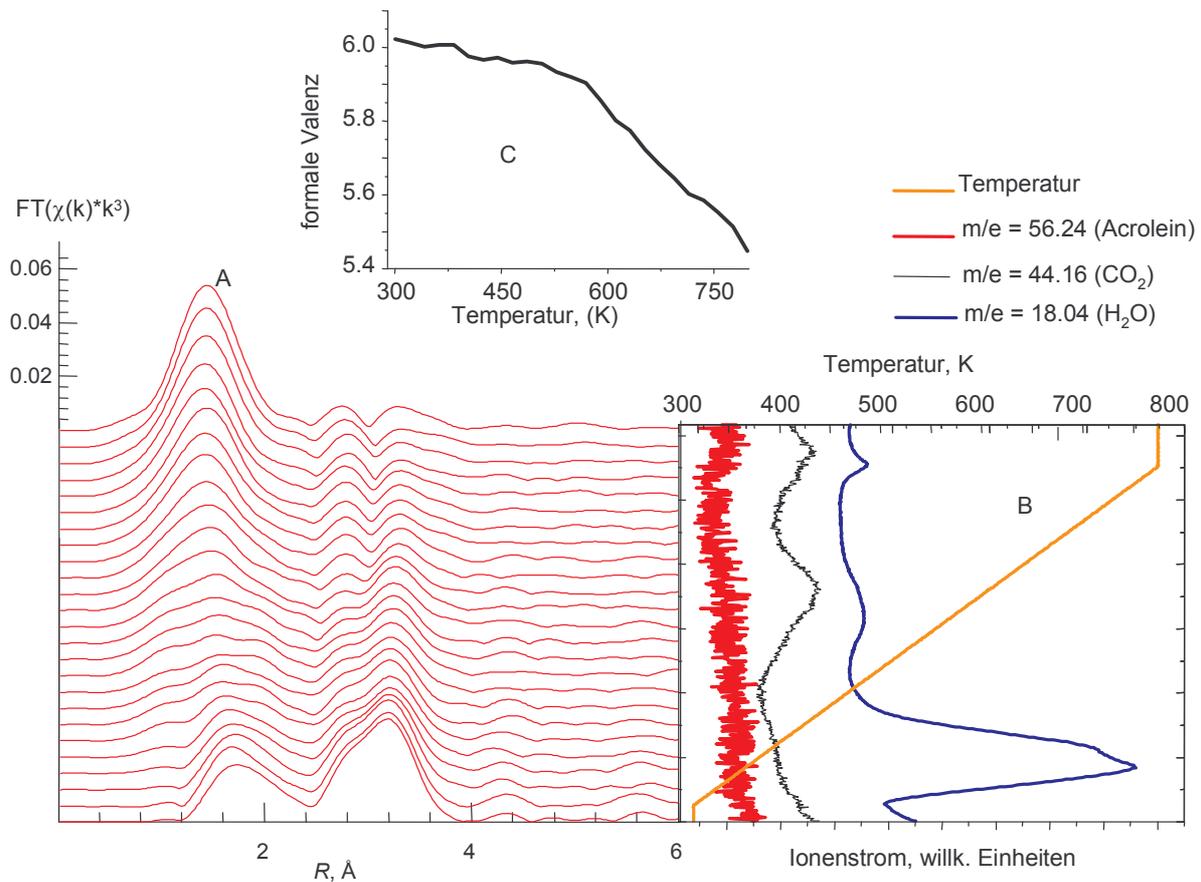


Abbildung 8.10 TPR der freien Säure in 10% Propen in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS-Daten. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen. C) Verlauf der formalen Valenz.

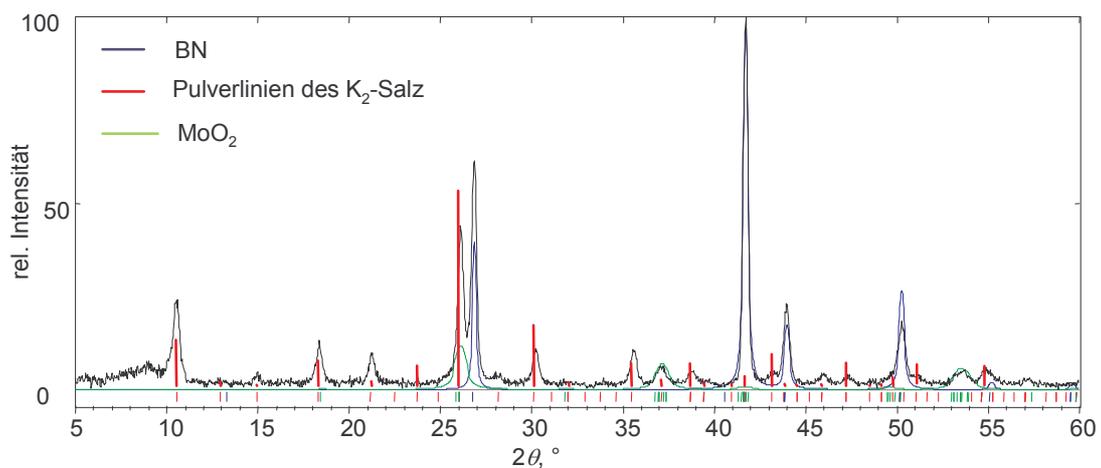


Abbildung 8.11 Röntgenpulverdiffraktogramm der Ausbauprobe der in situ XAS Untersuchung der TPR der freien Säure in 10% Propen, zusammen mit den Simulationen für MoO_2 und BN, sowie den Pulverlinien des kubischen Alkali-Salzes [ICSD 209].

In Abbildung 8.10C ist der Verlauf der mittleren Valenz gezeigt. Die Ermittlung der Valenz erfolgte anhand von Referenzspektren. Die Referenzkurve ist in Abbildung 7.12 gezeigt. Ab 300 K wird das Molybdän reduziert. Eine verstärkte Reduktion tritt ab 560 K, der Temperatur des zweiten Entwässerungsschrittes ein. In der ‚post mortem‘ XRD Analyse der Ausbauprobe wurde ein geringer Teil MoO_2 detektiert und Reflexe die den Pulverlinien des Alkali-Salzes ($\text{K}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) entsprechen. Das Diffraktogramm mit den zugehörigen Simulationen ist in Abbildung 8.11 gezeigt.

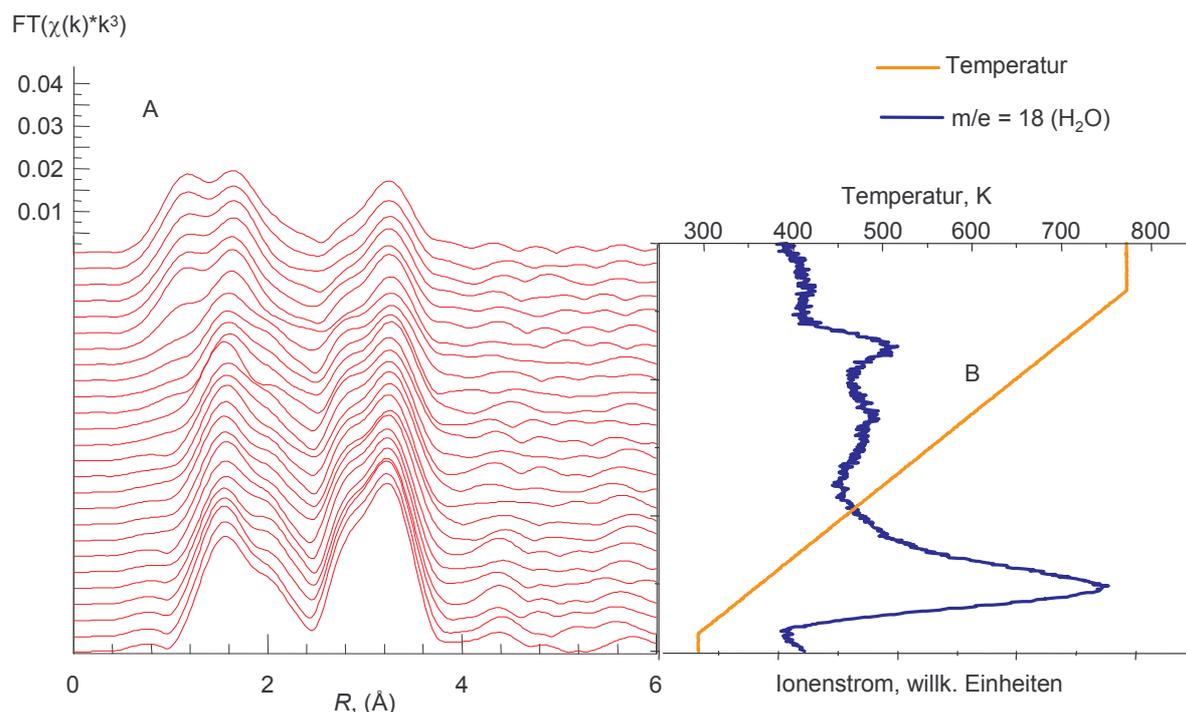


Abbildung 8.12 TPR des Cs_2 -Salz in 20% Sauerstoff in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS Daten. B) Verlauf der Masse $m/e = 18$ der zugehörigen MS-Daten.

8.1.2.2. Cs_2 -Salz, $\text{Cs}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Die Serie der RDF der thermischen Behandlung des Cs_2 -Salz in 20% Sauerstoff in Helium, zusammen mit dem Verlauf der Masse $m/e = 18$ (H_2O) der zugehörigen MS Daten, sind in Abbildung 8.12A bzw. 8.12B gezeigt. Die Entwässerung erfolgt in drei Schritten, entsprechend der Entwässerung der freien Säure. Bei 300 K wird das meiste Wasser abgegeben. Dieser Entwässerungsschritt ist der Abgabe von Kristallwasser zuzuschreiben. Ab 530 K ist ein flaches Wassersignal zu beobachten, daß bei 690 K von einem dritten, scharfen Signal abgelöst wird. Veränderungen in der ersten Schale der RDF treten ab ~ 600 K auf. Die RDF bei 770 K zeichnet sich durch eine Schulter bei kleinen Werten in R der ersten Schale aus. Bis auf eine Dämpfung in der Amplitude, die auf die Zunahme der Temperatur zurückzuführen ist, ist die zweite Schale bis zur Endtemperatur von 770 K unverändert. Daß

die erste Schale keine Dämpfung der Amplitude mit der Temperatur zeigt, ist auf eine Verschiebung der Streupfade gegeneinander zurückzuführen, wodurch der Einfluß von negativen Interferenzen verringert wird.

Einen ganz ähnlichen Verlauf zeigt die Serie der RDF, gemessen während der Behandlung in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium, Abbildung 8.13A. Auch hier bildet sich ab ~ 600 K eine Schulter in der ersten Schale aus, während die zweite Schale, bis auf die Dämpfung, unverändert erscheint. Anhand der MS-Daten ausgewählter Massen, Abbildung 8.13B, ist

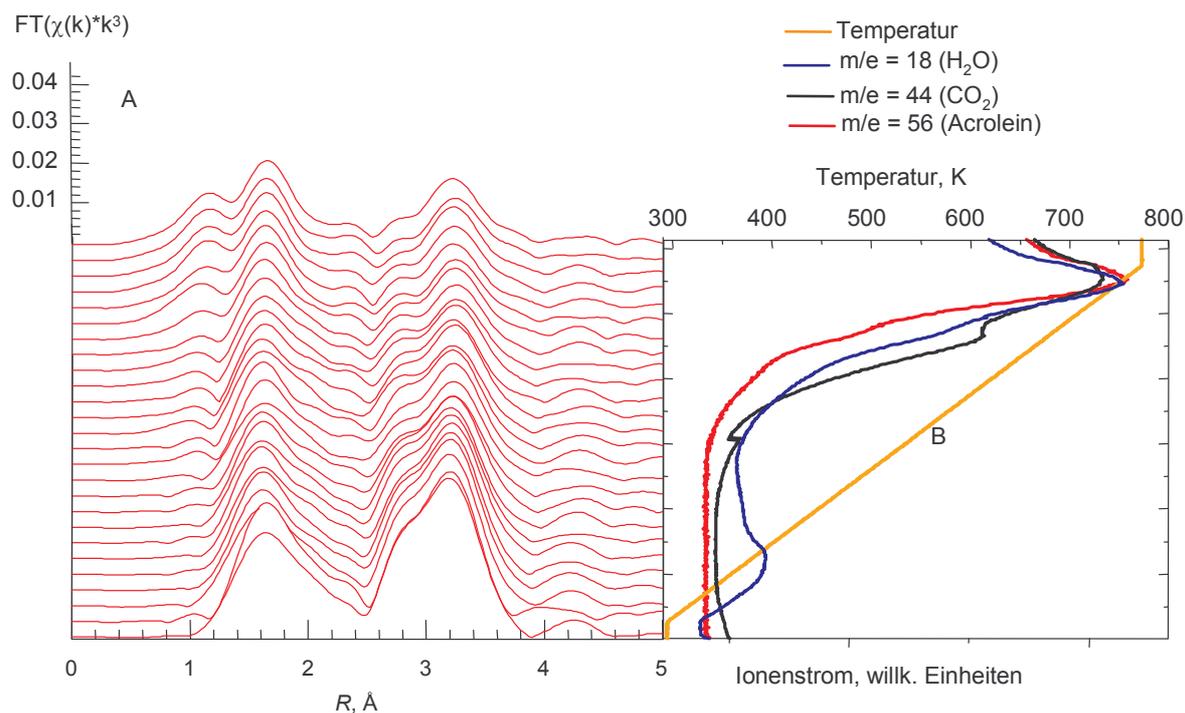


Abbildung 8.13 TPR des Cs_2 -Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der RDF der in situ XAS Daten. B) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS-Daten.

ersichtlich, daß ab 530 K die Partial- (Acrolein) und Totaloxidation (CO_2) des Propens einsetzt. Die Spitze in den Signalen der Oxidationsprodukte liegt bei 750 K. Bei 690 K weist der Verlauf des CO_2 eine Schulter auf. Die ‚post mortem‘ XRD Analyse (siehe Anhang E, Abb. E3 und E4) der Ausbauproben der Behandlung des Cs_2 -Salz in 20% Sauerstoff und in 10% Propen + 10% Sauerstoff, zeigten beide Anteile an MoO_3 .

In Abbildung 8.14 sind die Resultate der in situ XAS Untersuchung der TPR des Cs_2 -Salz in 10% Propen in Helium gezeigt. Der Verlauf der Serie der RDF (8.14A), der Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS Daten (8.14B) und die Änderung der formalen Valenz mit der Temperatur (8.14C) zeigen große Übereinstimmung mit den Resultaten der in situ XAS Untersuchung der TPR der freien Säure in 10% Propen (Abbildung 8.10). Die Entwicklungen der RDF für die Säure und das Salz resultieren bei 770 K in nahezu

identischen RDF. Dies ist in Abbildung 8.14D gezeigt. Zusätzlich zur Amplitude sind hier auch die Imaginärteile der Fouriertransformierten abgebildet. Die Übereinstimmung in der Amplitude und in den Imaginärteilen ist ersichtlich. Lediglich in der ersten Schale tritt eine Differenz in der Amplitude auf. Die lokale Ordnung der Molybdänatome in der freien Säure und dem Cs₂-Salz nach der TPR in 10% Propen ist demnach nahezu identisch. Entsprechend der Behandlung der freien Säure in 10% Propen, sind auch für das Cs₂-Salz keine Partialoxidationsprodukte detektiert worden. Totaloxidation tritt zusammen

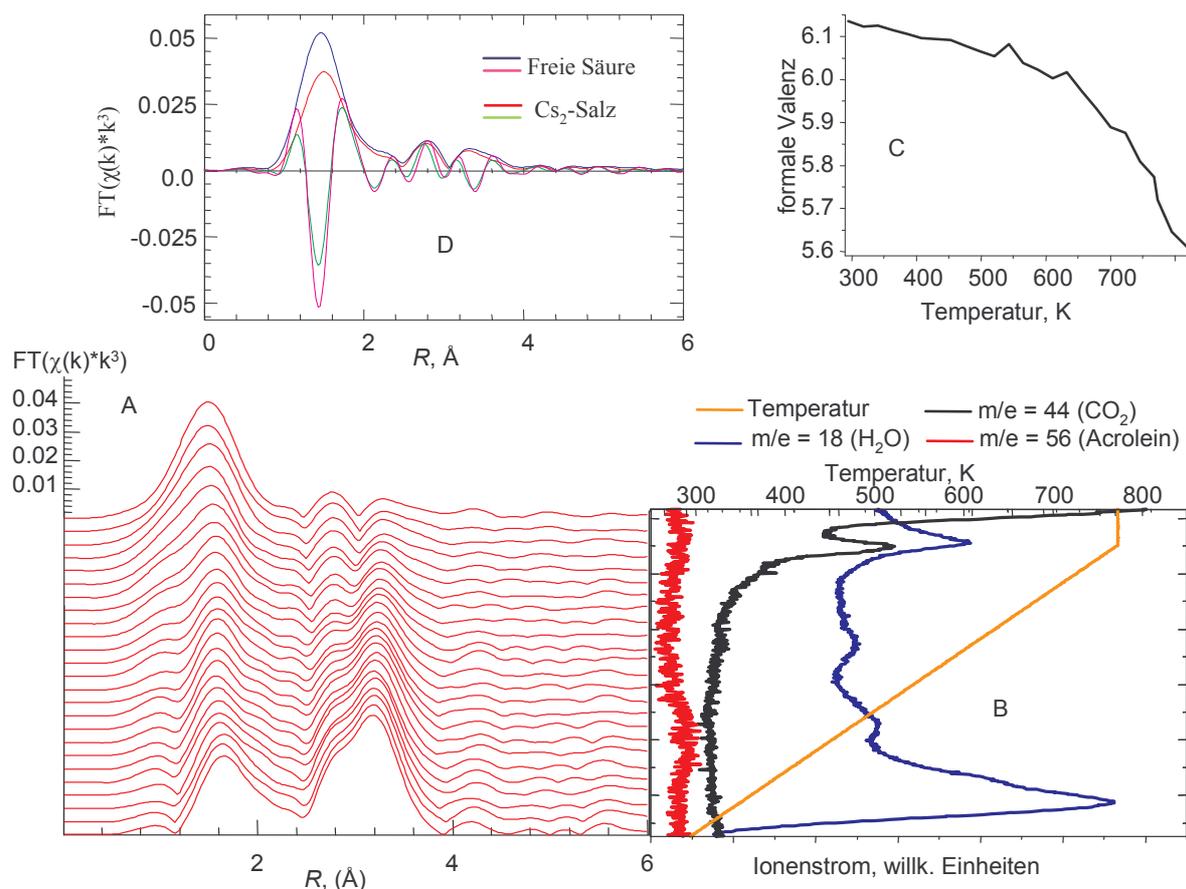


Abbildung 8.14 TPR des Cs₂-Salz in 10% Propen. A) Verlauf der RDF der in situ XAS-Daten. B) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS-Daten. C) Entwicklung der formalen Valenz mit der Temperatur. D) Vergleich der RDF bei 770 K der freien Säure und des Cs₂-Salz in 10% Propen

mit dem dritten Entwässerungsschritt, der wie bei der freien Säure erst bei 770 K erfolgt, auf. Anschließend ist ein starker Anstieg in der Entwicklung von CO₂ zu bemerken. Ab ~630 K nimmt die anfänglich leichte Reduktion des Molybdän zu (Abbildung 8.14C). Die formale Valenz wurde anhand der Referenzkurve (Abbildung 7.12) berechnet.

8.1.2.3. Cs₃-Salz, Cs₃[PMo₁₂O₄₀]

Die während der TPR des CS₃-Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff gemessene Serie der RDF ist in Abbildung 8.15A gezeigt. Die den RDF zugrunde liegenden Spektren der in situ

XAS Messungen sind im Gegensatz zu allen anderen in situ XAS Daten dieser Arbeit am ESRF, ID24, aufgenommen worden.¹⁶ Eine Spektrenqualität, wie sie am HASYLAB (Strahlrohr X1) für den EXAFS Bereich möglich ist, kann hier nicht verwirklicht werden. Beobachtete Fluktuationen der RDF, besonders im Bereich von $\sim 1\text{\AA}$ unterhalb der ersten Schale, sind auf die Spektrenqualität zurückzuführen. Die Serie der RDF zeigt eine Abnahme und eine Verbreiterung beider Schalen mit der Temperatur. Beide Effekte sind auf die Zunahme der Temperatur zurückzuführen. Die zugehörigen MS-Daten zeigen, daß weder Total- noch Partialoxidation des Propens stattfindet. Die Ionenströme der betreffenden Massen sind kleiner als die der Blindmessung. Dies ist in Abbildung 8.15B für die Masse $m/e = 56$ (Acrolein) gezeigt. In der ‚post mortem‘ XRD-Analyse der Ausbauprobe (siehe Anhang E, Abb. E5) findet sich nur das Cs_3 -Salz.

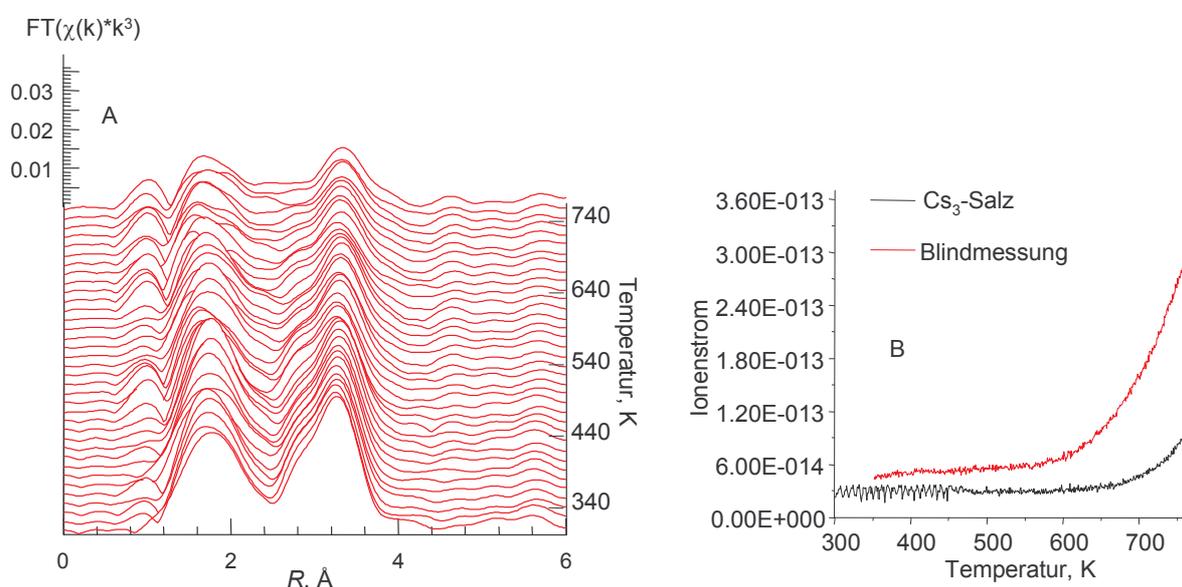


Abbildung 8.15 TPR des Cs_3 -Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS Messung. B) Verlauf der Masse $m/e = 56$ (Acrolein) der zugehörigen MS-Daten und der Blindmessung.

Die RDF der in situ XAS Messung während der TPR des Cs_3 -Salz in 10% Wasserstoff, sind in Abbildung 8.16A, zusammen mit dem Verlauf der zugehörigen Kantenlage (8.16B) gezeigt. Diese Messung ist ebenfalls am ESRF, ID24, durchgeführt worden. Die Kantenlage ist nicht in die mittlere Valenz umgerechnet worden, da die hier gefundenen Werte, wie es auch schon für das Cs_2 -Salz festgestellt wurde (Abbildung 8.14), nicht mit denen der Referenzen (Abbildung 7.12) korrespondierten. Der Verlauf der Kantenlage deutet eine

¹⁶ Der Aufbau am Strahlrohr ID24 ermöglicht energiedispersive Messungen, die mit sehr hoher Zeitaufösung ($<1 \text{ sec./Spektrum}$) erfolgen können. Die spezielle Art der Messung kann zu einer Beeinträchtigung des EXAFS Bereich der Spektren führen. Die Messungen konnten aufgrund von fehlender Strahlzeit im Rahmen dieser Arbeit nicht am HASYLAB, X1 durchgeführt werden.

leichte Reduktion an. Die Differenz zwischen der anfänglichen Kantenlage und der Kantenlage bei 770 K beträgt $\Delta E = 0.0006 \text{ keV}$. Dies entspricht, bezogen auf die Referenzkurve, einer Änderung der formalen Valenz von ~ -0.06 . Im Verlauf der RDF (8.16B) tritt ab 720 K, zusätzlich zur Reduktion der Amplituden beider Schalen und einer leichten Verbreiterung, eine kleine Schulter in der ersten Schale auf. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Ausbauprobe entspricht dem Cs_3 -Salz (siehe Anhang E, Abb. E6).

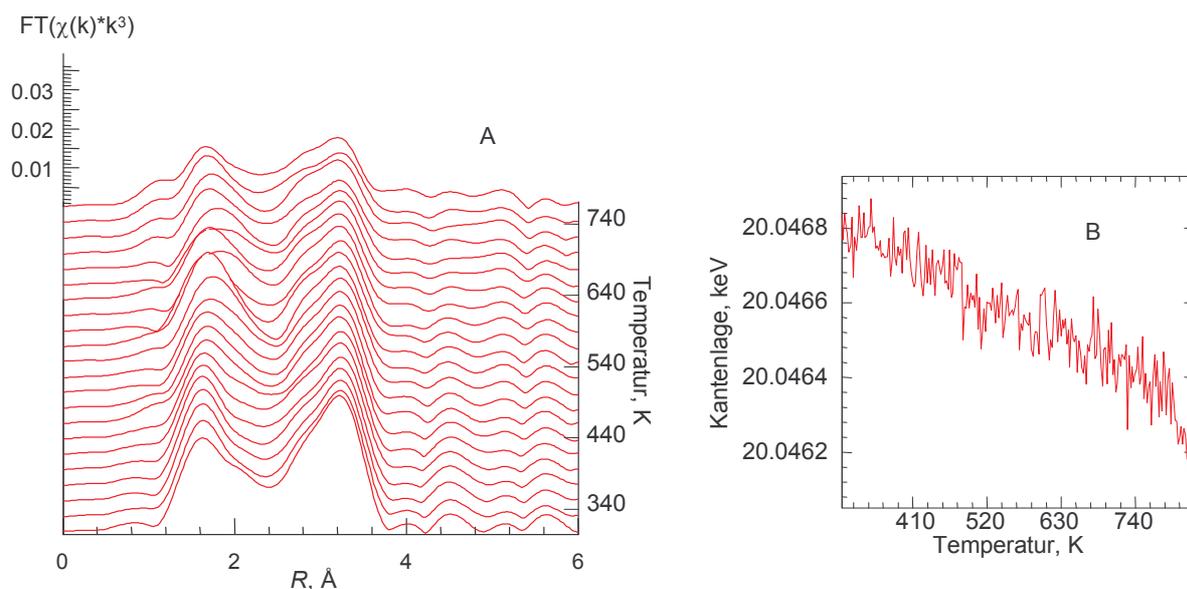


Abbildung 8.16 TPR des Cs_3 -Salz in 10% Wasserstoff in Helium. A) Verlauf der RDF der in situ XAS Messung B) Verlauf der zugehörigen Kantenlage.

8.1.3. Detaillierte Analyse der EXAFS

Zur detaillierten Beschreibung der Änderungen in der Nahordnung des Molybdäns sind Anpassungen an die EXAFS-Spektren der Heteropolymolybdate vorgenommen worden. Die Anpassungen setzen ein hochsymmetrisches Keggin-Anion voraus, wie es dem der kubischen Struktur der Alkali-Salze entspricht [ICSD 209]. In dieser Struktur gibt es nur einen kristallographischen Molybdänplatz. Alle Molybdänatome sind in der Struktur symmetrisch äquivalent. Obwohl die RDF lediglich Informationen im Bereich von $\sim 4 \text{ \AA}$ um die Molybdänatome liefern, gegenüber einem Durchmesser von 10.46 \AA des Keggin-Anions, kann die RDF als ein Abbild des gesamten Keggin-Anions gesehen werden. Dem liegt zugrunde, daß für jedes Molybdänatom die kubische Symmetrie des Keggin-Anions erfüllt sein muß. In Abbildung 8.17A und 8.17B sind die RDF des Cs_2 -Salz bei Raumtemperatur, zusammen mit den Imaginärteilen der Fouriertransformierten, und an die experimentellen

Daten angepasste, theoretische Berechnungen gezeigt.¹⁷ Das Modell, das zur theoretischen Berechnung (Simulation) in Abbildung 8.17A eingesetzt wurde, beschreibt die experimentelle RDF nur teilweise (Parameter der Simulation siehe Anhang E, Tabelle E-4). Die zweite Schale und der erste Teil ($R \sim 1.8 \text{ \AA}$) der ersten Schale sind sehr gut wiedergegeben. Die Schulter in der ersten Schale jedoch fehlt und es gibt keine Übereinstimmung der Imaginärteile in diesem Bereich. In dieser Simulation sind die Debye-Waller-Faktoren aller Mo-O Einfachstreupfade sowie die aller Einfachstreupfade Mo-Mo einheitlich. Die Debye-Waller-Faktoren der Mehrfachstreupfade werden auf der Grundlage der Einfachstreupfade

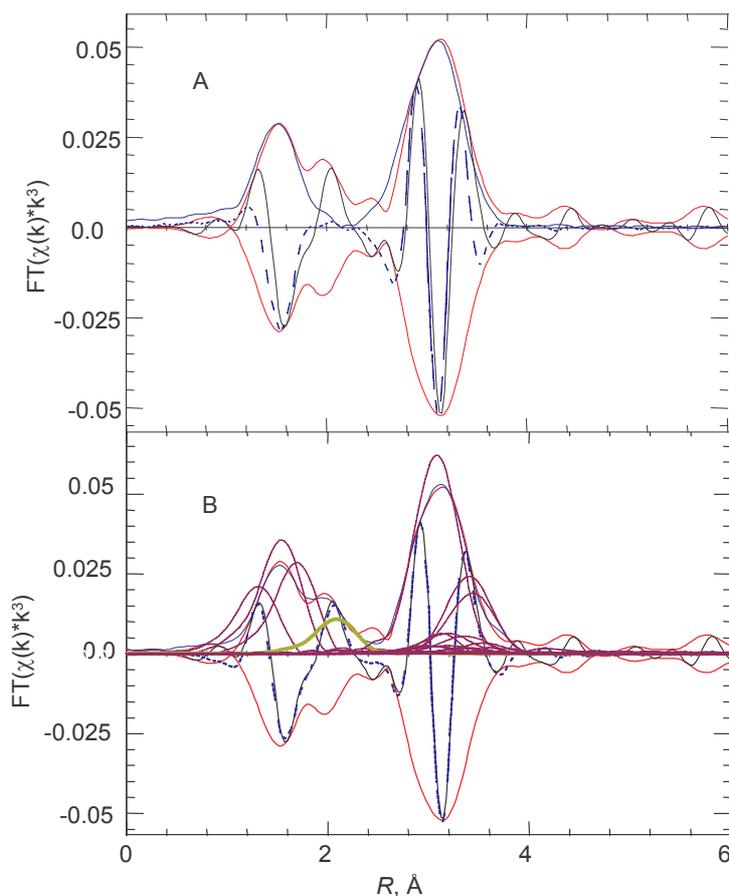


Abbildung 8.17 RDF und Imaginärteile der Fouriertransformierten des Cs_2 -Salz (—) bei Raumtemperatur, zusammen mit Simulationen (—) auf Grundlage A) einheitlicher Debye-Waller-Faktoren für alle Einfachstreupfade Mo-O und B) dem Streupfad Mo-O_i ist ein gesonderter Debye-Waller-Faktor zugewiesen. Alle Einfachstreupfade der Simulation sind abgebildet (—). Mo-O_i (—)

berechnet. In Abbildung 8.17B, sind zusätzlich alle Einfachstreupfade gezeigt. Die zugehörige Simulation beschreibt die experimentellen Daten sehr gut. Im Gegensatz zur Simulation in Abbildung 8.17B, sind hier die Debye-Waller-Faktoren der Mo-O Einfachstreupfade nicht einheitlich. Dem Mo-O Streupfad an dem der Sauerstoff O_i (Abbildung 5.1), der auch an das Heteroatom gebunden ist, beteiligt ist, ist ein gesonderter

¹⁷ In Anhang E (Abb. E 7, E 8) befindet sich eine Darstellung und Diskussion der μ_0 (Atomareabsorption)-Anpassung.

Debye-Waller-Faktor zugewiesen. Der entsprechende Streupfad ist in Abbildung 8.17B gekennzeichnet. In der Anpassung des Modells der theoretischen Berechnung an die experimentellen Daten ergibt sich für den gesondert behandelten Streupfad, Mo-O_i, ein kleinerer Debye-Waller-Faktor als für die übrigen Mo-O Streupfade (Parameter der Anpassung, siehe Anhang E). Dem zugehörigen Sauerstoff O_i kommt demnach eine formal höhere Ordnung zu. Die Verbesserung der Beschreibung der experimentellen Daten, sowohl der RDF als auch der Imaginärteile, ist offensichtlich. Im generellen Erscheinungsbild der RDF der Heteropolymolybdate fällt die geringe Amplitude der ersten Schale auf. Dies ist nicht auf eine Fehlordnung in den Mo-O Bindungen sondern auf die negative Interferenz der einzelnen Streupfade zurückzuführen. Eine Zunahme der Amplitude, muß demnach nicht unbedingt eine erhöhte Ordnung der Mo-O Bindungen oder eine höhere Koordinationszahl des Molybdäns bedeuten.

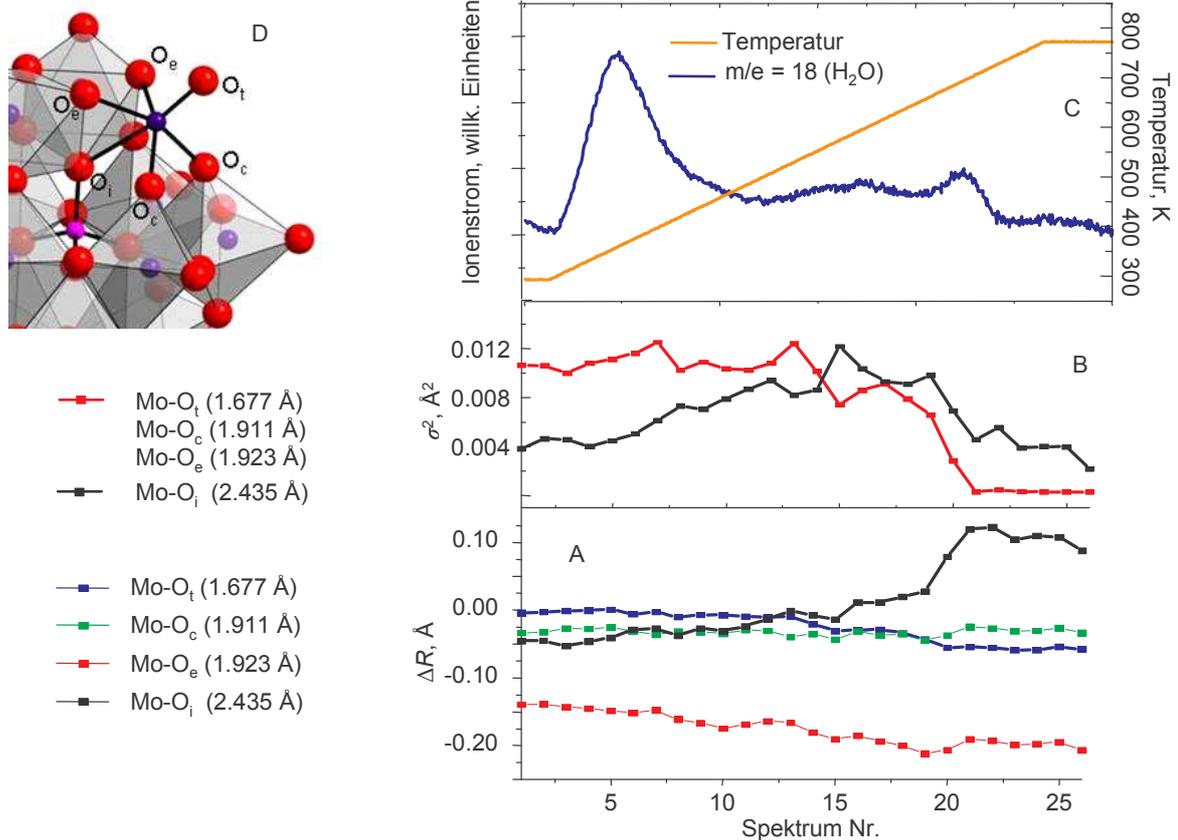


Abbildung 8.18 TPR des Cs₂-Salzes in 20 % Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der Bindungslängen als Differenz $\Delta R = R(\text{initial}) - R(\text{angepasst})$. B) Verlauf der Debye-Waller-Faktoren. C) Verlauf der Masse $m/e = 18$ der zugehörigen MS-Daten. D) Teilansicht eines Keggin-Anions

Die sehr guten Anpassungen eines chemisch relevanten Modells (Einkristalldaten) an die experimentellen RDF waren der Ausgangspunkt für die Analyse der gemessenen Serie von Spektren. In Abbildung 8.18 sind die Ergebnisse der Anpassungen an die in situ XAS

Spektren (Abb. 8.18A und 8.18B) der Untersuchung des Cs₂-Salz in 20% Sauerstoff in Helium, zusammen mit den zugehörigen MS-Daten der Masse $m/e = 18$ (H₂O) (8.18C), gezeigt. Angepaßt wurde das oben beschriebene Modell, in dem der Streupfad, der der Bindung Mo-O_i entspricht, gesondert behandelt wird. Die Entwicklung der Bindungslängen (Abb. 8.18A) und der Debye-Waller-Faktoren (Abb. 8.18B) ist kontinuierlich. Lediglich bei den Debye-Waller-Faktoren kommt es bei Spektrum Nr. 16 zu einer starken Änderung. Im Verlauf der Bindungslängen kommt es ab 530 K, mit dem Beginn des zweiten Entwässerungsschritts, zu leichten Veränderungen. Diese sind für die Bindung Mo-O_i am größten. Diese Bindung wird ab 690 K, dem Beginn des dritten Entwässerungsschritts, deutlich kürzer, während die übrigen Bindungslängen nur leicht variieren. Ebenfalls bei 690 K werden beide Debye-Waller-Faktoren kleiner. Die Debye-Waller-Faktoren der Bindungen Mo-O_{t,c,e} erreichen ab 715 K die in der Anpassung gesetzte untere Grenze von $\sigma^2 \geq 0.0004 \text{ \AA}^2$.

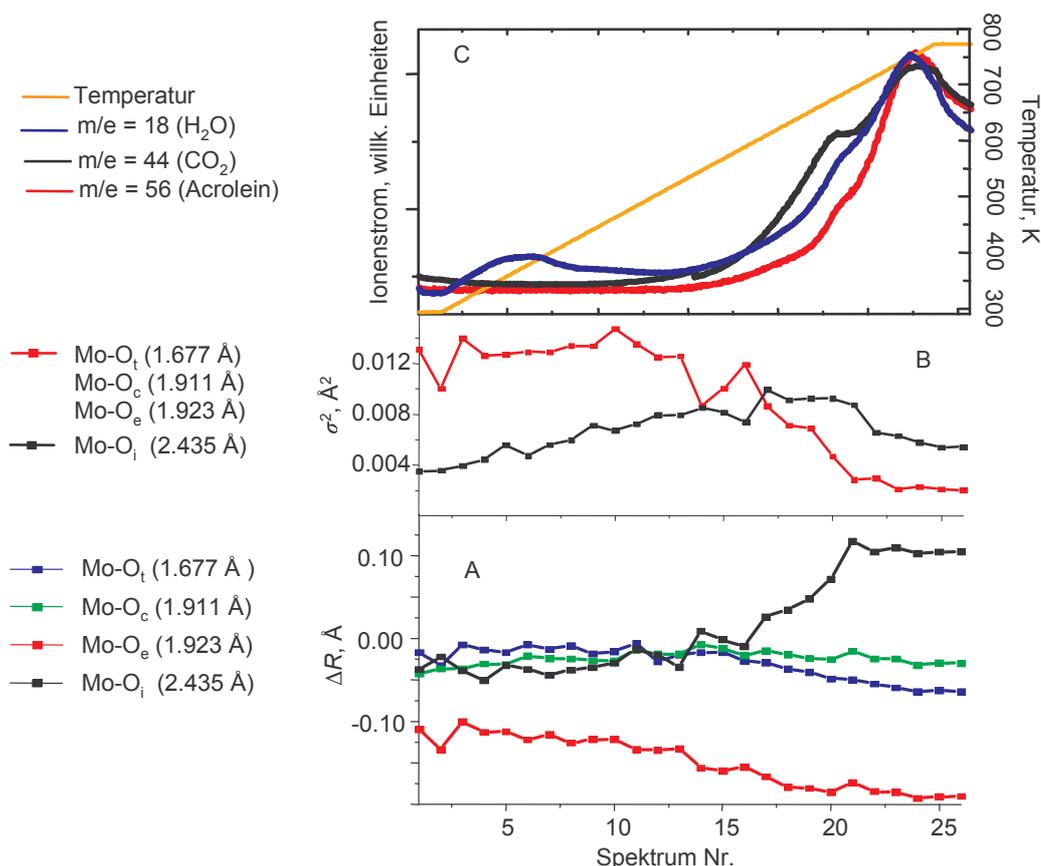


Abbildung 8.19 TPR des Cs₂-Salz in 10% Propen +10% Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der Bindungslängen als $\Delta R = R(\text{initial}) - R(\text{angepasst})$. B) Verlauf der Debye-Waller-Faktoren. C) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS-Daten.

Die Ergebnisse der Anpassungen von Simulationen auf Grundlage des Modells, in dem die Bindung Mo-O_i gesondert behandelt wird, an die RDF, gemessen während der TPR des Cs₂-Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff, sind in Abbildung 19 gezeigt. Die zugehörigen MS-

Daten ausgewählter Massen sind in Abbildung 8.19A gezeigt. Die Verläufe der Bindungslängen (Abb. 8.19C) und der Debye-Waller-Faktoren (Abb. 8.19B) zeigen die gleichen Veränderungen und Größenordnungen, wie sie auch für die TPR in 20 % Sauerstoff bestimmt wurden. Die Debye-Waller-Faktoren erreichen hier jedoch nicht die Grenze der Anpassung. Total- und Partialoxidation des Propen treten ab 530 K, der Temperatur des zweiten Entwässerungsschrittes, auf. Die Signale der Partial und Totaloxidationsprodukte steigen ab 690 K an. Oberhalb von 710 K sind die Variationen in den Bindungslängen und Debye-Waller-Faktoren gering.

8.1.4. Charakterisierung der freien Säure in Alkali-Salz Struktur

In Kapitel 8.1.1.1. wird über die Umwandlung der freien Säure, während der TPR in 10% Propen bzw. 10% Wasserstoff in Helium, in eine Phase berichtet, deren Röntgenpulverreflexe denen des Alkali-Salzes entsprechen (Abbildung 8.4). Zur besseren Charakterisierung dieser Phase wurde sie ex situ präpariert. Hierzu wurde die freie Säure von 300 K-670 K (5 K/min) mit einer anschließenden Haltezeit von 10 Minuten, in 10% Propen in Helium im Röhrenofen behandelt. Im direkten Anschluß wurde von der Ausbauprobe ein Röntgenpulverdiffraktogramm¹⁸ aufgenommen, welches in Abbildung 8.20A gezeigt ist. Neben scharfen Reflexen, ist auch ein strukturierter Untergrund zu erkennen, der auf einen röntgenamorphen Anteil in der Probe schließen lässt. Da sich der Untergrund, aufgrund der Strukturierung, sehr schlecht beschreiben lässt, ist er zur Anpassung von strukturellen Parametern abgezogen worden. Angepaßt wurden zwei verschiedene Modelle auf der Basis der Alkali-Salz Struktur [ICSD 209]. Im ersten Modell sind die Alkali-Kationen aus der Struktur entfernt und durch Protonen ersetzt. Die resultierende Struktur ist isostrukturell zu $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ [ICSD 31897]. Die Keggin-Anionen bleiben unverändert. Das Ergebnis der Anpassung dieses Modells an die experimentellen Daten ist in Abbildung 8.20B gezeigt. Angepaßt wurde lediglich der Gitterparameter $a = 11.853 \text{ \AA}$. Die mangelnde Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und der Anpassung zeigt sich deutlich in der Differenzkurve ($R = 33.36$). Das zweite Modell basiert auf der Annahme, daß sich Molybdänatome auf den Plätzen der Alkali-Kationen oder anderen Plätzen außerhalb der Keggin-Anionen in der Struktur befinden. Dieses Molybdän entspricht, aufgrund des Modells, einem Konterkation (Kapitel 5.2) und wird im Folgenden als Molybdänkonterkation bezeichnet.

¹⁸ θ - θ Diffraktometer der Fima Stoe, Schrittweite: $0.02^\circ 2\theta$, Messzeit/Schritt: 10 sec.

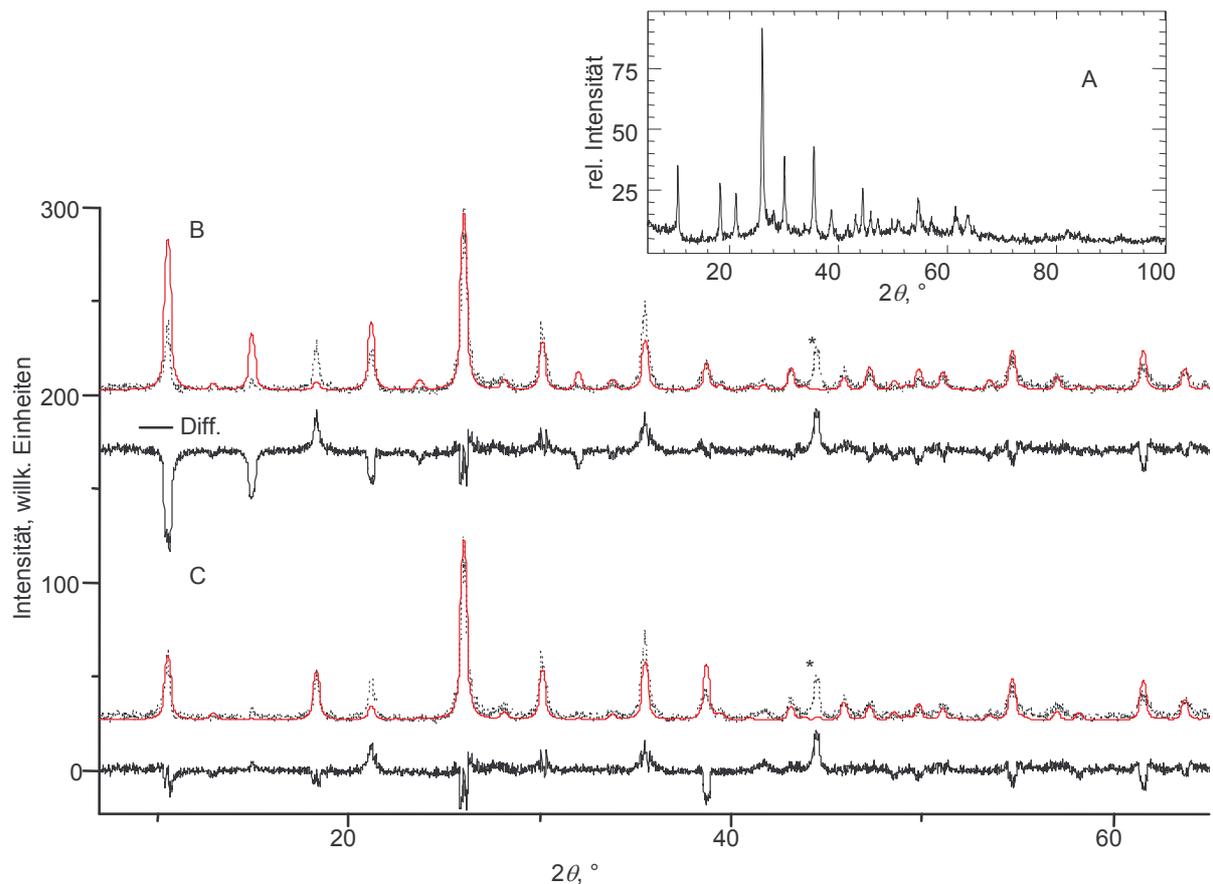


Abbildung 8.20 Röntgenpulverdiffraktogramme der freien Säure in kubischer Alkali-Salz Struktur. A) Experimentelle Daten ohne Untergrundabzug. B) Experimentelle Daten zusammen mit der Anpassung des Alkali-Salzes mit Protonen als Kationen. C) Experimentelle Daten zusammen mit der Anpassung des Alkali-Salzes mit Molybdän als Kationen. (Details im Text)

Zur Bestimmung einer allgemeinen Lage des Molybdänkonterkations wurde eine Rietveld-Analyse mit dem Programm WinMProf^[32] durchgeführt. Der Untergrund ist mit 12 Stützstellen beschrieben worden und als Profilfunktion wurde die Pseudo-Voigt Funktion mit FWHM(U, V, W) benutzt. Verfeinert wurden die Lageparameter des Molybdänkonterkations, der zugehörige Besetzungsfaktor und der Besetzungsfaktor des Molybdän im Keggin-Anion (Addenda). Da die Molybdänkonterkationen aus den Keggin-Anionen stammen, ist für die Lage des Addendaatoms ein Besetzungsfaktor kleiner als 1 anzunehmen und dieser ist folglich mit angepaßt worden. Der Debye-Waller Faktor des Molybdänkonterkations wurde mit dem des Molybdän im Keggin-Anion (Addenda) gleichgesetzt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 8-1 angegeben und in Abbildung 8.20C dargestellt. Die Verbesserung ist ersichtlich ($R = 25.63$). Versuche mit Molybdänkonterkationen auf speziellen Lagen in der Struktur erbrachten keine vergleichbaren Ergebnisse. Lediglich mit Molybdänkonterkationen auf der Wyckoffposition 24k konnte ein ähnliches Ergebnis erzielt werden ($R = 28.1$). In Abbildung 8.21 ist das Resultat der Rietveld-Analyse in einem Strukturbild veranschaulicht.

Tabelle 8.1 Atomlageparameter, Besetzungsfaktoren und Temperaturfaktoren der Rietveld-Analyse der freien Säure in Alkali-Salz Struktur;

Raumgruppe : $P 4_2/n \bar{3} 2/m$ (Nr. 224)
 Cell choice : 2
 a : 11.852(9) Å

Atom	Wyckoff-position	x	y	z	SOF	$B_o / \text{Å}^2$
Mo (Addenda)	24k	0.4670	0.4670	0.2587	0.717(8)	1.57
O1	24k	0.6528	0.6528	0.0060	1.0000	1.56
O2	24k	0.0689	0.0689	0.7670	1.0000	2.07
O3	24k	0.1233	0.1233	0.5398	1.0000	1.81
O4	8e	0.3273	0.3273	0.3273	1.0000	1.01
P	2a	0.2500	0.2500	0.2500	1.0000	1.15
Mo (Kation)	48l	0.347(7)	0.713(7)	0.735(1)	0.114(2)	1.57

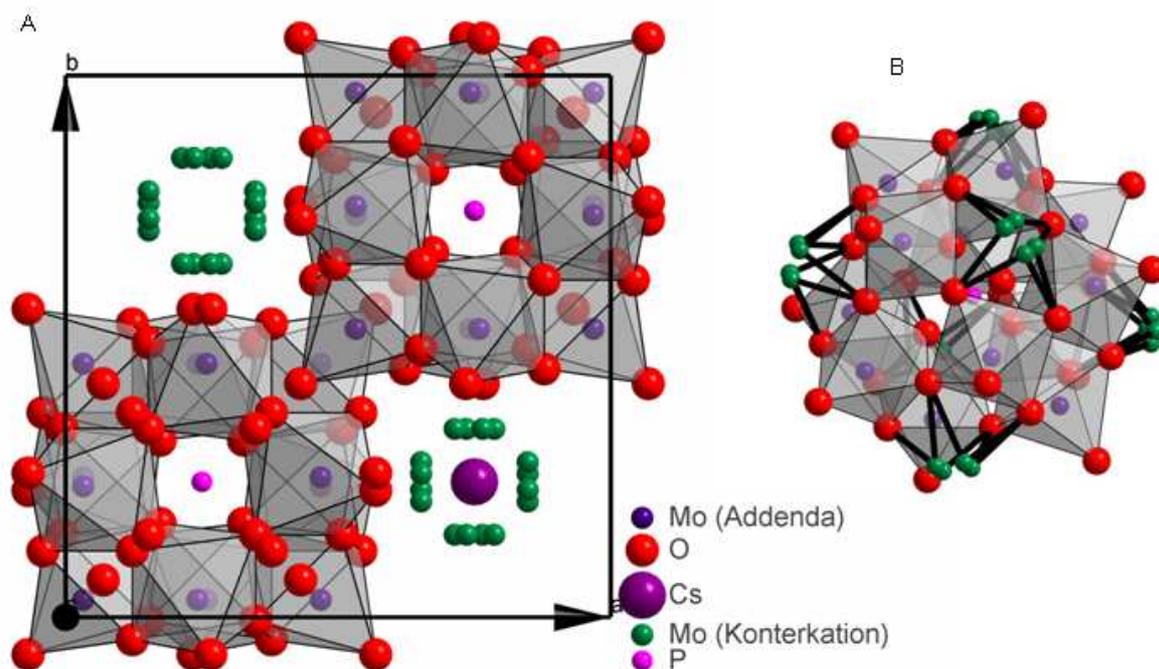


Abbildung 8.21 A) Ergebnis der Rietveld-Analyse als Strukturmodell. Die Position des Cäsium in der Alkali-Salz Struktur ist ebenfalls gezeigt. B) Koordination der Molybdän Konterkationen in Bezug auf den Keggin. Der Abstand Mo-O_e beträgt 2.117Å und der Abstand Mo-O_c 2.256 Å.

An einer in 10% Propen in Helium (RT-673 K, 5 K/min) in der in situ EXAFS Zelle behandelten freien Säure, ist direkt im Anschluss eine in situ XAS Untersuchung der TPR in 10% Propen + 10% Sauerstoff durchgeführt worden. In Abbildung 8.22 sind die zugehörigen RDF (8.22A) dieser Messung zusammen mit den simultan gemessenen MS-Daten ausgewählter Massen gezeigt (8.22B). Im Gegensatz zur TPR der unbehandelten freien Säure und dem Cs_2 -Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff, tritt ab 530 K das Totaloxidationsprodukt CO_2 ohne die gleichzeitige Entwicklung von Wasser und Acrolein auf. Letztere werden erst

ab 570 K gebildet und die Entwicklung mit der Temperatur entspricht nicht der des CO_2 . Die RDF zeigen erst ab 700 K eine Veränderung, die mit einer Spitze in der Entwicklung von Wasser, Acrolein und CO_2 zusammen fällt. Bei 770 K entspricht die RDF der des MoO_3 (siehe Anhang E).

Zum besseren Vergleich der katalytischen Aktivität der freien Säure, des Cs_2 -Salzes und der in 10% Propen behandelten freien Säure, sind Messungen über einen Zeitraum von 16 Stunden bei 620 K in 10% Propen + 10% Sauerstoff durchgeführt worden. Zusätzlich sind das MoO_3 aus der Zersetzung von AHM- und ein Cs_2 -Salz, das ebenfalls in 10% Propen (RT-670 K) aktiviert wurde, getestet worden. Die in Abbildung 8.23 gezeigten Ionenströme sind auf den Heliumstrom und den Anteil (Atom%) an Molybdän in den verschiedenen Proben normiert. Die in 10% Propen aktivierte freie Säure zeigt eine deutlich höhere Aktivität

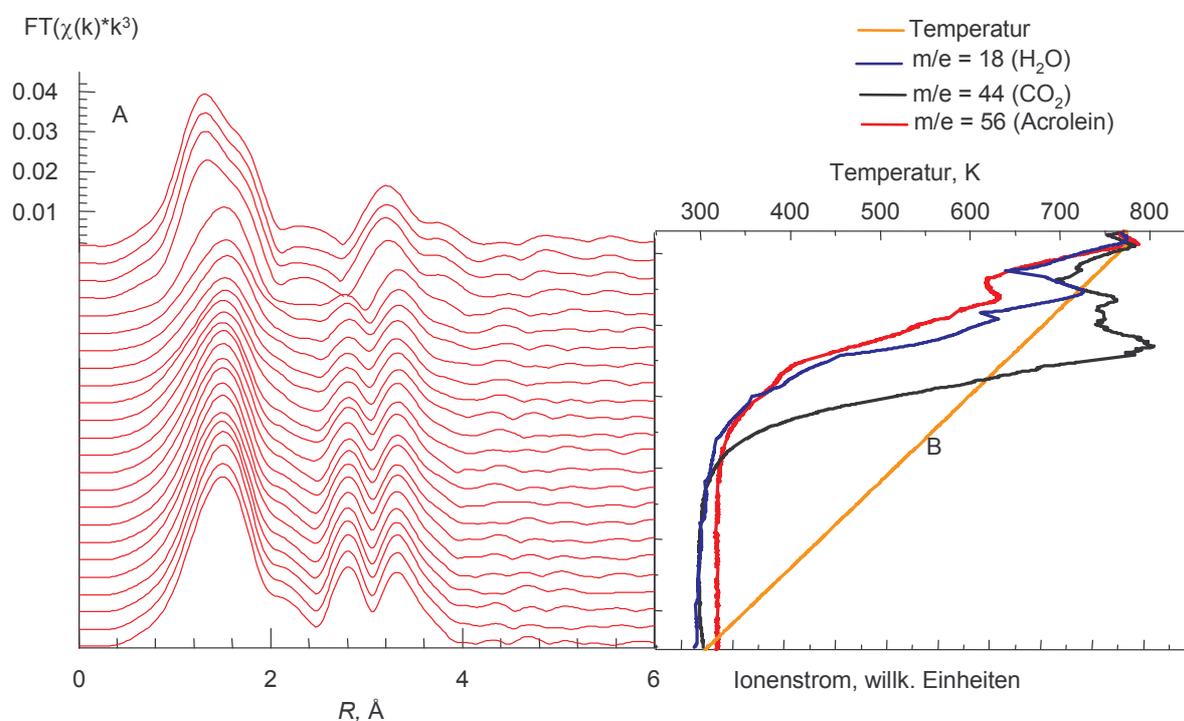


Abbildung 8.22 TPR der in 10% Propen (RT-670K) aktivierten freien Säure in 10% + 10% Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der RDF. B) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS-Daten.

als die übrigen Substanzen. Eine ‚post mortem‘ XRD Analyse der aktivierten freien Säure nach dem Katalysetest zeigte die Phase in der Alkali-Salzstruktur, das 13-Hydrat der freien Säure sowie einen geringen Anteil einer nicht identifizierten Phase. Die Messung erfolgte erst 4 Wochen nach dem Ausbau der Probe. Die Bildung des 13-Hydrat wurde ebenfalls bei einer an Luft gelagerten Probe (~ 4 Wochen) der aktivierten freien Säure festgestellt. Es ist folglich

auf die Alterung zurückzuführen. Daß es sich unter Reaktionsbedingungen bei 620 K bildet,

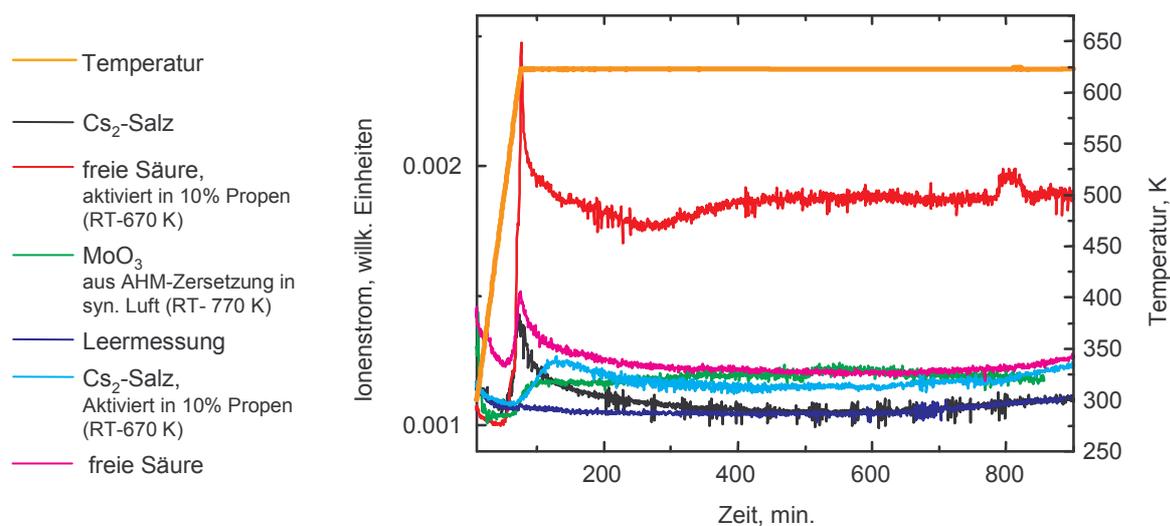


Abbildung 8.23 Verlauf der Masse $m/e = 56$ während der TPR in 10% Propen + 10% Sauerstoff verschiedener Heteropolysäuren und $\alpha\text{-MoO}_3$.

kann ausgeschlossen werden, da das 13-Hydrat bei 350 K unter Bildung der kristallwasserfreien Phase ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$) (Abbildung 8.2) entwässert wird.

8.2. Diskussion

8.2.1. Vorbemerkung

Die in situ XAS- und in situ XRD- Messungen sind bei verschiedenen Heizraten aufgenommen worden. Eine Korrelation über die simultan gemessenen Massenspektren wird durch die schlechte Qualität der Massenspektren in den in situ XRD-Messungen, in denen keine Entwässerungsschritte zu detektieren sind erschwert. Dies liegt zum einen daran, daß die Proben bei der Präparation auf das Probenblech (315 K) bereits einen großen Teil des Kristallwassers unter Bildung des 8-Hydrats (Abbildung 8.2) abgeben. Zum anderen sind aufgrund des relativ großen Volumens der in situ XRD-Zelle (400 ml) die Signale mit einem hohen Untergrund behaftet und von geringer Intensität sind. Eine Zuordnung der Beobachtungen aus den in situ XAS-Messungen zu den in situ XRD Messungen ist dennoch möglich. TG/DTA Messungen bei verschiedenen Heizraten zeigen lediglich eine geringe Abhängigkeit der Entwässerungstemperaturen von der Heizrate.^[1] Die Differenz der Heizraten der in situ XAS- und der in situ XRD-Messungen mit 1.3 K/min bzw. 5 K/min ist in diesem Zusammenhang als gering zu erachten. Die Ergebnisse der beiden Methoden können daher, unter Berücksichtigung von möglichen Temperaturdifferenzen, verglichen werden.

8.2.2. Entwässerung

In den Massenspektren der in situ XAS-Messungen der TPR der freien Säure und des Cs₂-Salzes (Abbildung 8.8, 8.10, 8.12, 8.14) können drei Entwässerungsschritte unterschieden werden. Der erste Entwässerungsschritt, der bei ~ 300 K beginnt, ist der Abgabe von Kristallwasser zuzuordnen. In den in situ Röntgendiffraktogrammen der freien Säure wird entsprechend ab 315 K die kristallwasserfreie Phase, H₃[PMo₁₂O₄₀], beobachtet (Abbildung 8.2). Am Cs₂-Salz sind keine Änderungen der Sekundärstruktur im Temperaturbereich der Kristallwasserabgabe festgestellt worden (Abbildung 8.6, 8.7). Diese Beobachtungen sind konform mit denen in der Literatur berichteten.^[2-14] Der zweite und dritte Entwässerungsschritt sind der Abgabe des Strukturwassers zuzuordnen. Der zweite Schritt, der sich über einen weiten Temperaturbereich (560 K – 680) erstreckt, entspricht der überwiegend in der Literatur beschriebenen Abgabe des Strukturwassers.^[2-14] Er vollzieht sich im Stabilitätsbereich der kristallwasserfreien Phase, die mit zunehmenden Verlust an Strukturwasser an Kristallinität verliert (Abbildung 8.1). Ein dritter Entwässerungsschritt, wie er hier als scharfes Signal bei ~ 690 K charakterisiert wurde, wird in der Literatur nicht berichtet. Bondareva et al. (1997 und 1994)^[7,8] und Marosi et al. (2000)^[10] gehen jedoch aufgrund von XRD und ³¹P NMR^[7,8] Untersuchungen von einer zweistufigen Abgabe des Strukturwassers aus. Der dritte Entwässerungsschritt erfolgt in diesen Untersuchungen bei 670 K. Bei Lee et al. (2001)^[11] findet sich ein MS-Spektrum der TPR der freien Säure, in dem das Wassersignal dem hier detektierten entspricht. Hier wird diesem dritten Entwässerungsschritt die Abgabe des Strukturwassers zugeordnet. Ein Grund für die Diskrepanz in der Anzahl der Entwässerungsschritte nach dieser Arbeit gegenüber der Literatur ist möglicherweise auf den sehr geringen Anteil (1% im Fall der freien Säure) des dritten Entwässerungsschritts am gesamten Wasserverlust zurückzuführen. Dies kann eine Detektion erschweren, besonders wenn in Reaktoren mit großem Volumen (gegenüber der Probenmenge) gearbeitet wird. Für das Cs₂-Salz kommt erschwerend hinzu, daß die Menge an Kristallwasser und an Strukturwasser gegenüber der freien Säure geringer ist. Die Temperatur des dritten Entwässerungsschritts entspricht der Bildungstemperatur der Oxide (~ 690 K). Die Kristallisation der Oxide ist ein exothermer Vorgang. Denkbar ist, daß bei Erreichen der Kristallisationstemperatur der Oxide durch die Exothermie der Kristallisation die Strukturwasserabgabe und die Zersetzung der kristallwasserfreien Säure beschleunigt werden. Bei Lee et al. (2001)^[11] findet sich ein exothermes DTA-Signal, das mit dem dritten Entwässerungsschritt zusammenfällt. Der dritte Entwässerungsschritt wäre demnach kinetisch dadurch bedingt, ob die Abgabe des Strukturwassers bis zur Kristallisation der Oxide

vollständig ist oder aber ob restliches Strukturwasser bei dieser Temperatur ausgetrieben wird. Bei der TPR in 10% Propen in Helium der freien Säure und des Cs₂-Salz, tritt der dritte Entwässerungsschritt erst bei ~ 770 K auf. Auch hier fällt er mit der Bildung der Oxide zusammen.

8.2.3. Umwandlungen der Sekundärstruktur

8.2.3.1. Freie Säure, H₃PMo₁₂O₄₀*13H₂O

Die im Verlauf der TPR der Heteropolymolybdate gebildeten Phasen variieren in Abhängigkeit von der Reaktionsatmosphäre und der Heizrate. Für die freie Säure findet in allen Atmosphären die Abgabe des Kristallwasser bis zur kristallwasserfreien Phase über die Bildung des 8-Hydrats statt. In den Atmosphären 20% Sauerstoff, 10% Sauerstoff + 10% Propen und in reinem Helium wird ab 670 K α-MoO₃ gebildet. In 20% Sauerstoff wird außerdem auch β'-MoO₃ gebildet, das sich bei höheren Temperaturen in α-MoO₃ umwandelt (Abbildung 8.1, 8.2, 8.3, 8.5). Diese Phasenfolge entspricht der in der Literatur beschriebenen.^[2, 4,7-10, 15-17] In einer Messung der TPR der freien Säure in 20% Sauerstoff, in der die Temperaturen der Stabilitätsbereiche des 8-Hydrats (315 K), der kristallwasserfreien Säure (350 K) und der Oxide (670 K) direkt angefahren wurden, lag bei 670 K zusätzlich zum α- und β'-MoO₃ eine kubische Phase vor (Abbildung 8.2). Die Pulverlinien dieser Phase sind, bis auf Unterschiede in der Intensität, identisch mit denen des Alkali-Salz. Die Bildung einer solchen Phase aus der freien Säure als Folge einer thermischen Behandlung ist bisher nur für die vanadiumhaltigen Verbindungen, H_{3+x}[PMo_{12-x}V_xO₄₀]*yH₂O, berichtet worden.^[4, 12, 13] In der Literatur wird davon ausgegangen, daß es sich um Vanadylsalze handelt, die durch die Migration der Vanadiumatome aus dem Keggin-Anion entstehen. Ilkenhans (1995)^[13] berichtet, daß sich das Vanadylsalz in Abhängigkeit von der Heizrate bildet. Durch hohe Heizraten wird die Bildung des Salz begünstigt. Dies kann der Grund sein, warum die Bildung der entsprechenden Phase in dieser Arbeit nur im Falle der Messung mit lediglich 4 Temperaturschritten auftrat. Die Heizrate dieser Messung war mit 5 K/min, im Temperaturbereich von 350 K – 670 K, höher als die der übrigen Messungen mit 1.3 K/min (effektive Heizrate).

Die Phasenfolge in reduzierender Atmosphäre (10% Propen oder 10% Wasserstoff in Helium) wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben (Abbildung 8.3, 8.4). Hierbei wandelt sich die kristallwasserfreie Phase bei 570 K in eine nicht identifizierte Phase um. Bei 700 K bildet sich eine Phase mit der kubischen Struktur des Alkali-Salzes. Bei 770 K setzt dann die Reduktion zum MoO₂ ein.

8.2.3.2. Cs₂-Salz, Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O

Für das Cs₂-Salz kann ab 670 K die Bildung von MoO₃, während der TPR in 10% Propen + 10% Sauerstoff, nachgewiesen werden (Abbildung 8.6). Gleichzeitig ändert sich das Verhältnis der Reflexintensitäten des Cs₂-Salzes (Abbildung 8.7). Das resultierende Diffraktogramm entspricht dem des Cs₃-Salzes. Berndt et al. (1998)^[18,19] führt diesen Effekt auf eine Disproportionierung der Mischkristalle der Verbindung Cs₂H[PMo₁₂O₄₀], in das Cs₃-Salz und die freie Säure zurück. In 10% Propen in Helium findet ab 695 K eine Änderung der Reflexintensitäten des Cs-Salz statt (Abbildung 8.7). Ob es sich hier ebenfalls um die Bildung des Cs₃-Salzes handelt, kann aufgrund des geringen Bereiches in 2θ nicht entschieden werden. Die Kristallinität des Cs₂-Salz geht ab 720 K zurück. Ab 745 K setzt die Reduktion zum MoO₂ ein.

8.2.4. Bildung eines Molybdänsalzes

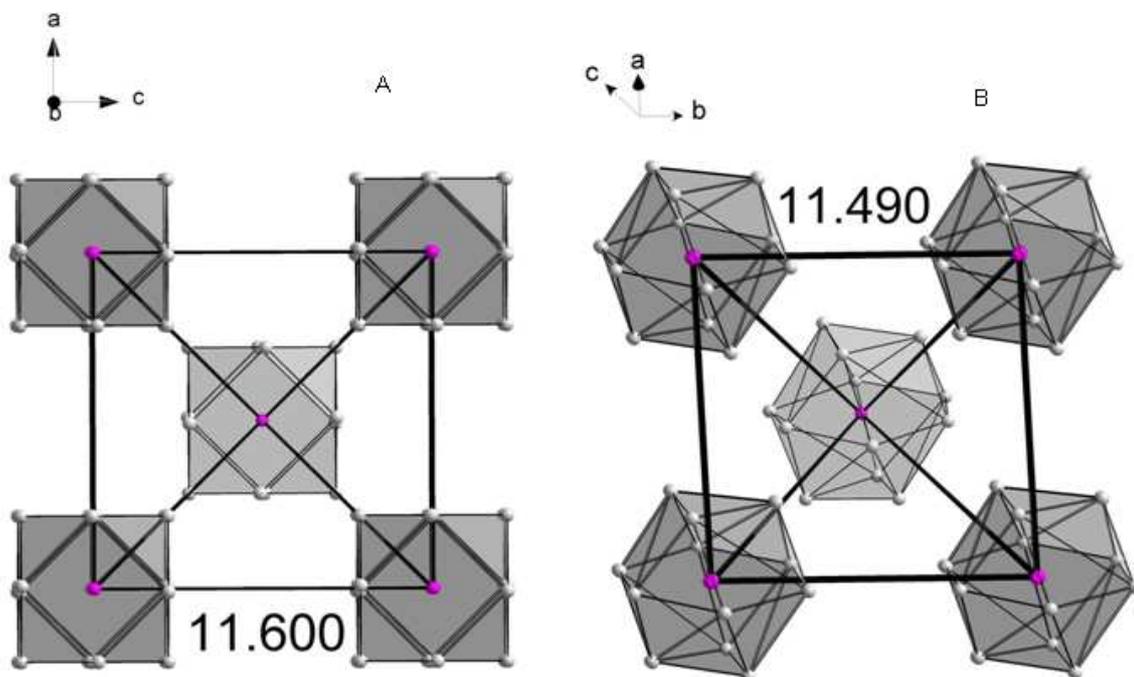


Abbildung 8.24 Koordination der Keggin-Anionen in der kristallwasserfreien Phase und im Salz. Dargestellt sind nur die Molybdän und Phosphoratome. Zur Veranschaulichung sind die Bindungen P-P eingezeichnet. Die Koordination der Keggin-Anionen kann als kubischinnenzentriert aufgefaßt werden.

A) $Pn\bar{3}m$, Salz. B) $R3$, H₃[PMo₁₂O₄₀]

Die Charakterisierung der Phase in Alkali-Salz Struktur, die sich aus der freien Säure unter reduzierenden Bedingungen bildet, hat gezeigt, daß es sich um eine Verbindung handelt, in

der sich Molybdän auf Kationenplätzen befindet (Abbildung 8.21). Sie kann folglich als Molybdänsalz der Heteropolymolybdate bezeichnet werden. Der kubische Gitterparameter a des Molybdänsalzes ($a = 11.853 \text{ \AA}$) ist fast identisch mit dem des Cs_2 -Salzes ($a = 11.862 \text{ \AA}$). Zusätzlich ist die Intensitätsverteilung der Reflexe beider Substanzen vergleichbar. Die beiden Substanzen können demnach anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie kaum unterschieden werden. Die Bildung des Molybdänsalzes ist eine Folge der Migration der Molybdänatome aus dem Keggin-Anion heraus. Diese Migration der Molybdänatome wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben.^[20-25] Es handelt sich bei der Bildung des Molybdänsalzes also um einen Prozeß, der eine teilweise Zersetzung der Keggin-Anionen voraussetzt, und in dem es durch eine Selbstorganisation der Struktur zur Salifikation kommt. Der Prozeß kann demnach als Autosalifikation bezeichnet werden. Die Änderungen der Nahordnung und des Reduktionsgrades der TPR in 10% Propen der freien Säure weisen auf einen kontinuierlichen Prozeß hin, der mit der Abgabe des Strukturwassers einsetzt (Abbildung 8.10). Die Sekundärstruktur wandelt sich bei 560 K in eine nicht identifizierte Phase um (Abbildung 8.3), wobei die Pulverlinien dieser Phase auf eine Strukturverwandtschaft mit dem Molybdänsalz hindeuten. Ein Vergleich der Struktur der kristallwasserfreien freien Säure mit der Struktur der Salze der Heteropolymolybdate zeigt eine deutliche Strukturverwandtschaft. In Abbildung 8.24 ist die Anordnung der Keggin-Anionen in den beiden Strukturen dargestellt. Die Abstände und die Koordination der Keggin-Anionen sind vergleichbar, lediglich die Orientierung der Keggin-Anionen ist deutlich verschieden. Eine Umwandlung von der kristallwasserfreien Phase ($R\bar{3}$, $a = 11.482$, $\alpha = 87.458$) in die des Molybdänsalzes ($Pn\bar{3}m$, $a = 11.853$) über eine intermediäre Phase, ist denkbar. Die Umwandlungen von der kristallwasserfreien Phase über das Intermediat bis zum Molybdänsalz würden sich dem zufolge in Abhängigkeit des Anteils migrierter Molybdänatome vollziehen.

Die Existenz einer Phase mit der kubischen Struktur der Alkali-Salze, bei der es sich möglicherweise um das hier beobachtete Molybdänsalz handelt, ist nur von Berndt et al. (1998)^[18,19] berichtet worden. Sie wurde als Beimengung des 13-Hydrats der freien Säure mit Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung detektiert.

Die Existenz des Molybdänsalzes als auch die strukturellen Beziehungen der kristallwasserfreien Phase mit der Struktur der Salze, machen das Hülle-Kern-Modell^[26-29] für die nicht vollständig saturierten Salze plausibel. Die Änderungen in der Sekundärstruktur des Cs_2 -Salz während der Behandlung in 10% Propen unterstützen gleichsam dieses Modell (Abbildung 8.7). Bis zu einer Temperatur von 745 K nur die Reflexe der kubischen Struktur

des Salzes vor, wohingegen in 10% Sauerstoff + 10% Propen bereits ab 670 K α -MoO₃ gebildet wird (Abbildung 8.6). Dies spricht für die Formierung von Molybdänsalz aus der freien Säure während der Behandlung des Cs₂-Salz in 10% Propen. Das Molybdänsalz, gebildet aus der freien Säure während der Behandlung in 10% Propen, ist bis 770 K stabil (Abbildung 8.3).

Über den Zustand der Keggin-Anionen kann anhand der Ergebnisse aus der Röntgenbeugung wenig ausgesagt werden. Die Änderungen in der Nahordnungen zeigen jedoch, daß sich die Koordination der Molybdänatome durch Sauerstoff und durch Molybdän stark ändert (Abbildung 8.10). Die zum Molybdänsalz gehörige RDF zeigt eine deutlich erhöhte Amplitude in der ersten Schale und eine deutlich geringere Amplitude der zweiten Schale. Dies ist zum einen ein Hinweis darauf, daß die starke Verzerrung des Oktaeders, durch die besonders lange Mo-O_i Bindung (2.46 Å) im Keggin-Anion, abgeschwächt wird und eine Koordination entsteht, die eher der in den Polymolybdaten und Oxiden entspricht. Zum anderen weicht die hohe Ordnung der Molybdänatome im Keggin-Anion zueinander, einer Ordnung wie sie auch für die Polymolybdate beobachtet wird, die durch mehrere verschiedene Mo-Mo Abstände gekennzeichnet ist. Das Keggin-Anion wird im Zuge der Molybdänmigration also stark verändert. Die Bildung von lakunaren Keggin-Anionen als Folge der Molybdänmigration liegt nahe.

Am Cs₂-Salz werden während der Behandlung in 10% Propen dieselben strukturellen Veränderungen in der Nahordnung festgestellt, die auch für die freie Säure auftreten (Abbildung 8.14). Dies bedeutet, daß im Cs₂-Salz ebenfalls Molybdän auf Konterkationenplätze migriert. Dies spricht zudem für die Stabilisierung der Sekundärstruktur durch die Molybdänsalifikation. Im Cs₃-Salz findet kein solcher Prozeß als Folge einer Behandlung in reduzierender Atmosphäre statt. Es scheint im untersuchten Temperaturbereich stabil zu sein (Abbildung 8.16). Die Migration der Molybdänatome benötigt offenbar eine nicht vollständig salinierte Verbindung.

Die Bildung des Molybdänsalzes aus der freien Säure findet auch in nicht reduzierender Atmosphäre (10% Sauerstoff in Helium) statt (Abbildung 8.2). Der Prozeß der Molybdänmigration wird demnach durch die reduzierenden Bedingungen lediglich verstärkt. Einen möglichen Einfluß kann auch die Kinetik der Strukturwasserabgabe haben. Die Molybdänsalze beinhalten alle einen kleinen Teil Wasser, der bei der Umwandlung in die Oxide abgegeben wird und als dritter Entwässerungsschritt bei höheren Temperaturen

erscheint (Abbildung 8.10, 8.14, 8.22). Dieses in der Struktur konservierte Wasser hat möglicherweise zusätzlich zur Molybdänsalifikation einen stabilisierenden Effekt.

8.2.5. Die Entwicklung der primären Struktur

Die Entwicklungen der Nahordnung der Heteropolymolybdate während der TPR in 20% Sauerstoff und 10% Propen + 10% Sauerstoff zeigen, daß mit der Abgabe des Strukturwassers die Ordnung der Keggin-Anionen gestört wird (Abbildung 8.8, 8.9, 8.12, 8.13). Für die freie Säure äußert sich dies in einer Verbreiterung der ersten Schale in der RDF. Bei der Bildung der Oxide (~ 680 K) aus der freien Säure, in 20% Sauerstoff in Helium, ist die Änderung der RDF verschieden von der in 10% Propen + 10% Sauerstoff (Abbildung 1.8). Dies ist auf die Bildung von β' -MoO₃ zurückzuführen, wie es in den Röntgenpulverdiffraktogrammen detektiert wurde. Für das Cs₂ Salz sind die Änderungen in der Nahordnung mit der Abgabe des Strukturwassers geringer. Eine detaillierte Analyse der EXAFS-Spektren des Cs₂-Salz zeigt hingegen, daß sich auch hier mit Abgabe des Strukturwassers die Nahordnung in der ersten Schale ändert (Abbildung 8.18, 8.19). Die Änderungen betreffen vor allem die Mo-O_i Bindungslänge, in der das Sauerstoffatom auch an das Heteroatom koordiniert ist. Diese Bindung wird mit Abgabe des Strukturwassers kürzer, während sich gleichzeitig auch die Debye-Waller Faktoren ändern. Der Debye-Waller Faktor für die Bindungen Mo-O_i, außer Mo-O_i, wird kleiner, was formal auf eine höhere Ordnung zurückzuführen ist. Ab ~700 K sind die Bindungslängen und Debye-Waller Faktoren nahezu konstant. Die Änderungen im Cs₂-Salz während der TPR in 20% Sauerstoff und 10% Propen + 10% Sauerstoff sind identisch. Sie werden demnach hauptsächlich durch die thermische Behandlung und nicht durch die katalytischen Bedingungen hervorgerufen.

Der Mo-O_i Bindung kommt eine besondere Bedeutung als Maß für die ungestörte Ordnung des Keggin-Anions zu. Durch die gleichzeitige Bindung des Sauerstoffes O_i an das Heteroatom (Phosphor) ist diese Bindung mit 2.426 Å sehr lang. Auch hat die Analyse der EXAFS-Spektren gezeigt, daß dem Sauerstoff O_i eine höhere Ordnung zuzuschreiben ist. DFT (Density-Functional-Theory) Rechnungen^[30,31] haben gezeigt, daß das Keggin-Anion als neutraler [PMo₁₂O₃₆] Käfig mit [PO₄]³⁻ als Klathrat, eingekapselt im Keggin-Anion, aufzufassen ist. Das Keggin-Anion ist dieser Beschreibung nach starr und das Sauerstoffatom O_i stärker an das Heteroatom gebunden als an die Molybdänatome. Änderungen in der Bindungen Mo-O_i-P, besonders mit einer Verkürzung der Bindung Mo-O_i, bedeuten eine

Auflösung dieses Konstrukts. Die aus der Anpassung an die RDF resultierenden Bindungslängen weisen auf einen oxidischen Anteil hin, was durch die Detektion von α - MoO_3 in den in situ XRD Experimenten bestätigt wird.

8.2.6. Korrelation zwischen Aktivität und Struktur

Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich, daß das Einsetzen der katalytischen Aktivität für die Partialoxidation des Propen an eine Modifikation des Keggin-Anions geknüpft ist (Abbildung 8.9, 8.14, 8.19). Diese Modifikation wird durch die Abgabe des Strukturwassers hervorgerufen, wodurch Veränderungen in der Koordination der Molybdänatome erzeugt werden, die auf eine teilweise Zersetzung der Keggin-Anionen hinweisen. Die Änderungen in der Koordination der Molybdänatome werden durch die Migration von Molybdän-Addendaatomen aus dem Keggin-Anion heraus auf Konterkationenplätze in der Struktur hervorgerufen. Dieser Prozeß führt unter reduktiven Bedingungen zur Bildung eines Molybdänsalzes. Das Molybdänsalz wird auch in oxidierender Atmosphäre anteilig gebildet. Ein katalytischer Test des Molybdänsalzes hat gezeigt, daß dieses eine höhere katalytische Aktivität für die Partialoxidation des Propen aufweist, als vergleichbare Heteropolymolybdate und Molybdänoxide (Abbildung 8.23). Zudem ist es unter diesen Bedingungen stabil. Die mit der Migration der Molybdänatome verbundenen Veränderungen der Sekundär- und Primärstruktur haben also einen positiven Einfluß auf die katalytische Aktivität. Die Entwicklung der Nahordnung des Molybdänsalzes unter katalytischer und thermischer Belastung (Abbildung 8.22) zeigt eine Stabilität bis 700 K. Die katalytische Aktivität setzt bei 550 K ein und ist nicht an strukturelle Änderungen in der Nahordnung gebunden. Das etwas früher gebildete (530 K) CO_2 geht nicht mit der Bildung von Wasser einher und ist somit auch nicht auf die Totaloxidation des Propen zurückzuführen. Denkbar ist, daß es aus der Verbrennung von Kohlenstoffrückständen resultiert. Die Kohlenstoff-Rückstände können bei der vorangegangenen in situ Präparation (10% Propen in Helium) des Molybdänsalzes als Produkt der Reduktion entstanden sein. Dies kann auch das Fehlen von Partial- und Totaloxidationsprodukten während der Reduktion der freien Säure und des Cs_2 -Salzes in 10% Propen erklären. Die Untersuchungen am Cs_3 -Salz haben gezeigt, daß dieses stabil ist. Sowohl unter katalytischen Bedingungen als auch unter reduzierenden bleibt die Nahordnung unverändert. Die Keggin-Anionen bleiben intakt und es kommt nicht zur Migration von Molybdän. Das Cs_3 -Salz zeigt andererseits auch keinerlei katalytische Aktivität. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Korrelation der durch die

Molybdänmigration hervorgerufen Änderungen in der Primär- und Sekundärstruktur mit der katalytischen Aktivität. Die Nahordnung des Molybdänsalzes zeigt Ähnlichkeiten mit den Nahordnungen der Oligomere (Heptamer, Dekamer, Tetramer). Die Bildung von Oligomeren aus den Triaden der Keggin-Anionen ist sehr leicht nachvollziehbar, da sich eine sehr ähnliche Struktureinheit in den Oligomeren befindet. Dies ist in Abbildung 8.25

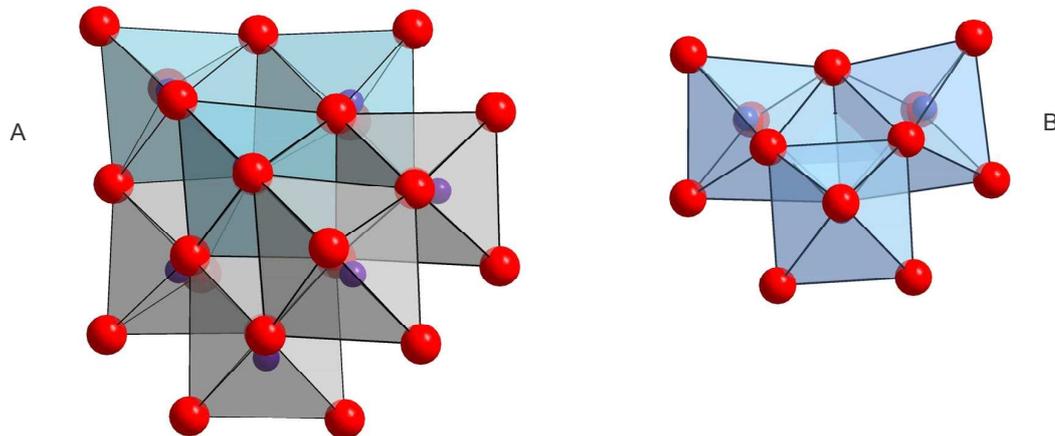


Abbildung 8.25 Vergleich zwischen Heptamer (A) und Triade (B) des Keggin-Anion. Eine der der Triade nahe kommenden strukturellen Einheiten des Heptamers ist farblich hervorgehoben.

veranschaulicht. Es liegt also eine Bindungslängenverteilung vor, die einen höheren oxidischen Anteil hat als die des Keggin-Anions. Die Zentren der katalytischen Aktivität für die Partialoxidation im Molybdänsalz könnten denen der auf Molybdänoxid basierenden Katalysatoren entsprechen. Die strukturellen Voraussetzungen, die die Heteropolymolybdate mit Keggin-Struktur bieten, sind jedoch offensichtlich für die Bildung der aktiven Zentren notwendig. Die Heteropolymolybdate mit Keggin-Struktur sind demnach Präkursoren. Ihre strukturellen Charakteristika sind Voraussetzung und Bedingung für die Bildung der aktiven Spezies.

Referenzen

1. Timpe O., persönliche Mitteilung
2. Herzog B., Bensch W., Ilkenhans Th., Schlögl R., *Catalysis Letters*, **20** (1993) 203-219
3. Essayem N., Holmqvist A., Gayraud P.Y., Vedrine J.C., Taarit Y.B., *Journal of Catalysis*, **197** (2001) 273-280
4. Ilkenhans Th., Herzog B., Braun Th., R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, **153** (1995) 275-292
5. Mestl G., Ilkenhans T., Spielbauer D., Dieterle M., Timpe O., Kröhnert J., Jentoft F., Knözinger H., Schlögl, *Applied Catalysis A: General*, **210** (2001) 13-34
6. Marchal-Roch C., Laronze N., Guilou N., Teze A., Herve G., *Applied Catalysis A*, **199** (2000) 33-44
7. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Maksimovskaya R.I., Plyasova L.M., Litvak G.S., Burgina E.B., *Kinetics and Catalysis*, **38(1)** (1997) 106-111
8. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Maksimovskaya R.I., Plyasova L.M., Ziborov A.V., Litvak G.S., Detusheva L.G., *Kinetics and Catalysis*, **35(1)** (1994) 114-119
9. Jerschewitz H.-G., Alsdorf E., Fichtner H., Hanke W., Jancke K., Öhlmann G., *Z. anorg. allg. Chemie*, **526** (1985) 73-85

10. Marosi L., Platero E.E., Cifre J., Areat C.O., *Journal of Materials Chemistry*, **10** (2000) 1949-1955
11. Lee, K.E., Melsheimer, J., Berndt, S., Mestl, G., Schlögl, R., Köhler, K., *Applied Catalysis A: General*, **214** (2001) 125-148
12. Herzog, B.M., *In-situ Charakterisierung von Gas-Festkörper-Reaktionen*; Dissertation, (1994) Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt / Main
13. Ilkenhans, T., *Zu den Strukturen katalytisch aktiver Mo-Heteropolysäuren*; Dissertation, (1995) Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt / Main
14. Kröhnert J., *In situ UV-Vis-NIR Charakterisierung der Propenoxidation über Heteropolysäure-basierenden Katalysatoren*; Diplomarbeit, (1999) Technische Fachhochschule Berlin
15. Langpape M., Millet J.M.M., Ozkan U.S., Boudeulle M., *Journal of catalysis*, **181** (1999) 80-90
16. Fournier M., Feumi-Jantou C., Rabia C., Herve G., Launay S., *J. Mater. Chem.*, **2(9)** (1992) 971-978
17. Cadot E., Marchal C., Fournier M., Tézé A., Hervé G. in *Topics in Molecular Organization and Engineering*, Vol. 10 (Hrsg.: Lipscomb W.N., Maruani J.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1994) S.315-326
18. Berndt S., Herein D., Zemlin F., Beckmann E., Weinberg G., Schuetze J., Mestl G., Schloegel R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102(5)** (1998) 763-774
19. Berndt S., *Beziehungen zwischen Reaktivität, Mikrostruktur und Synthese von Heteropolymolybdaten*, Dissertation, (1999) Technische Universität Berlin
20. Bayer R., Marchal C., Liu F.X., Teze A., Herve G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **110** (1996) 65-76
21. Albonetti S., Cavani F., Trifiro F., Gazzano M., Koutyrev M., Aissi F.C., Aboukais A., Guelton M., *Journal of Catalysis*, **146** (1994) 491-502
22. Marosi L., Cox G., Tenten A., Hibst H., *Journal of Catalysis*, **194** (2000) 140-145
23. Cavani F., Mezzogori R., Pigamo A., Trifiro F., Etienne E., *Catalysis Today*, **71** (2001) 97-110
24. Mestl G., Ilkenhans T., Spielbauer D., Dieterle M., Timpe O., Kröhnert J., Jentoft F., Knözinger H., Schlögl, *Applied Catalysis A: General*, **210** (2001) 13-34
25. Cavani F., Etienne E., Mezzogori R., Pigamo A., Trifiro F., *Catalysis Letters*, **75(1-2)** (2001) 99-105
26. Black J.B., Clayden N.J., Gai P.L., Scott J.D., Serwicka E.M., Goodenough J.B., *Journal of Catalysis*, **106** (1987) 1-15
27. Staroverova I.N., Kutyrev M. Yu., Stakheev A.Yu., *Kinetics and Katalysis*, **33(1)** (1992) 127-132
28. Langpape M., Millet J.M.M., Ozkan U.S., Boudeulle M., *Journal of catalysis*, **181** (1999) 80-90
29. Black J.B., Scott J.D., Serwicka E.M., Goodenough J.B., *Journal of Catalysis*, **106** (1987) 16-22
30. Maestre J.M., López X., Bo C., Poblet J.-M., Casañ-Pastor N., *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 3749-3758
31. López X., Maestre J.M., Bo C., Poblet J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 9571-9576
32. Jouanneaux A., WinMProf: a visual Rietveld software, *CPD newsletter*, **1999**, *21*, p 13

9. Zusammenfassende Darstellung und Schlussbemerkung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit den Methoden der in situ Röntgenbeugung (XRD) und in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) die strukturellen Änderungen von Polymolybdaten als Folge der thermischen Behandlung in unterschiedlichen Atmosphären charakterisiert. Bei den Polymolybdaten handelte es sich um das Ammoniumheptamolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, AHM) und um Heteropolymolybdate mit Keggin-Struktur (H₃[PMo₁₂O₄₀]*13H₂O, Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O, Cs₃[PMo₁₂O₄₀]). Die in situ Studien der thermischen Behandlung der Polymolybdate mit gleichzeitiger Analyse der Zusammensetzung der Gasphase ermöglichten die Detektion von metastabilen Intermediaten und die direkte Korrelation von strukturellen Änderungen mit dem Auftreten von gasförmigen Zersetzungsprodukten oder katalytischen Reaktionen der Gasphase mit dem Festkörper. Die vorliegenden Ergebnisse der Untersuchungen an den Polymolybdaten zeigen zudem deutlich den Vorteil des Einsatzes der komplementären Methoden in situ XAS und in situ XRD. Die Information sowohl über die lokale Ordnung (XAS), als auch über die langreichweitige Ordnung (XRD), ermöglicht ein umfassendes Verständnis der strukturellen Änderungen.

Zersetzungsschema des AHM

Die Untersuchungen der Zersetzung des AHM unter Variation der Parameter Heiz- und Flußrate sowie Teilchengröße, haben gezeigt, daß die Zersetzung des AHM kinetisch kontrolliert ist. Die kinetische Kontrolle äußert sich in der Abhängigkeit der während der Zersetzung gebildeten Phasen von der Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte, Wasser und Ammoniak, in der Gasphase. Die Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei einer gegebenen Temperatur läßt sich über die Heiz- und Flußrate steuern. Als Folge existieren für die Zersetzung von AHM zwei verschiedene Zersetzungspfade. Mit Hilfe der in situ Röntgenbeugung und der in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie sind die Phasenfolgen der beiden Zersetzungspfade bestimmt worden:

Zersetzungspfad 1 (Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte gering):



Zersetzungspfad 2 (Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte hoch):



(Die angegebenen Temperaturen sind Richtwerte.)

Ein Modell des Mechanismus, dem die Abhängigkeit vom Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte zu Grunde liegt, beinhaltet, daß während eines Zersetzungsschrittes Ammoniak und Wasser zunächst freigesetzt werden und im weiteren Verlauf in eine Rückreaktion mit den verbleibenden kondensierten Phasen treten. Als Folge der Rückreaktion, d.h. dem Einbau von Wasser und Ammoniak in den strukturellen Verband, kommt es zur Kristallisation der Intermediate Ammoniumtetramolybdat bzw. Ammoniumdekamolybdat. Das Herabsetzen der Konzentration von Wasser und Ammoniak in der Gasphase behindert die Kristallisation. Die Polykondensation erfolgt unabhängig von den Kristallisationsvorgängen. Der entscheidende Einfluß der Reaktionsatmosphäre zeigt sich im Zersetzungsschritt, in dem die Molybdänoxide gebildet werden. Die Bildung des hexagonalen MoO_3 als Folge der Bildung der amorphen Phasen im Zersetzungspfad 1 bewirkt, daß die Bildung der Molybdänoxide bei höheren Temperaturen erfolgt. Das vorgeschlagene Zersetzungsschema ist geeignet, die Vielfalt der teilweise widersprüchlichen Ergebnisse in der Literatur zu erklären.

Phasenfolgen der Heteropolymolybdate

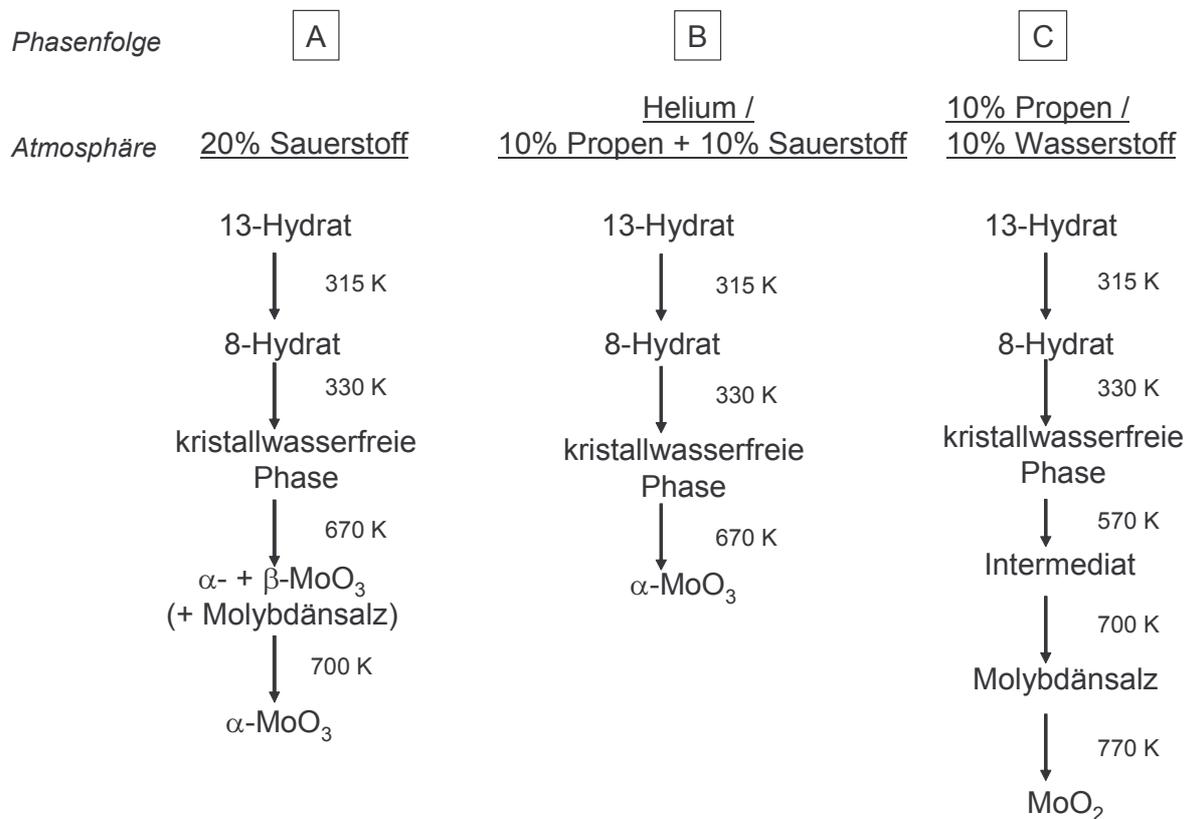


Abbildung 9.1 Phasenfolgen der thermischen Behandlung der freien Säure in verschiedenen Atmosphären

Für die Heteropolymolybdate mit Keggin-Struktur konnte gezeigt werden, daß in Abhängigkeit von der Reaktionsatmosphäre verschiedene Phasenfolgen während der thermischen Behandlung auftreten. Der Einfluss der Reaktionsatmosphäre zeigt sich hier, im Gegensatz zur Zersetzung des AHM, vor der Bildung der Oxide. Für die freie Säure ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) kommt es unter oxidierenden (20% Sauerstoff) zur Phasenfolge A und unter inerten (Helium), und katalytischen (10% Propen + 10% Sauerstoff) Bedingungen zu Phasenfolgen B. Unter oxidierenden Reaktionsbedingungen (20% Sauerstoff) wird bei erhöhter Heizrate (5 K/min gegenüber 0.83 K/min) zusammen mit der Bildung des α - und β - MoO_3 die Bildung einer Phase in der Struktur der Alkalisalze ($Pn\bar{3}m$, 224) beobachtet. Unter reduzierenden Bedingungen (10% Wasserstoff oder 10% Propen in Helium) kommt es zu einer anderen Phasenfolge (B). Bei der als Intermediat bezeichneten Phase handelt es sich um eine nicht näher charakterisierte Phase, deren Pulverdiffraktogramm jedoch auf eine Strukturverwandtschaft mit der Alkalisalzstruktur schließen läßt.

Das Cs_2 -Salz ($\text{Cs}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) zeigt ebenso wie die freie Säure eine Abhängigkeit der während der thermischen Behandlung gebildeten Phasen von der Reaktionsatmosphäre. In 10% Propen + 10% Sauerstoff kommt es ab 670 K zur Bildung von α - MoO_3 , während das Diffraktogramm des Cs_2 -Salzes Änderungen in den Intensitätsverhältnissen zeigt, die zu einem Diffraktogramm, das dem des Cs_3 -Salzes entspricht, führen. Unter reduzierenden Bedingungen findet ab 670 K eine Reflexverbreiterung statt und ab 700 K liegt hauptsächlich MoO_2 vor.

Autosalifikation der Heteropolymolybdate

In Folge der thermischen Behandlung der freien Säure konnte die Bildung eines Molybdänsalz ($Pn\bar{3}m$, 224) beobachtet werden. Zur Bildung des Molybdänsalzes kommt es durch Molybdänatome, die aus dem Keggin-Anion heraus auf Konterkationenplätze migrieren. Es handelt sich um eine Autosalifikation. Die Migration der Molybdänatome wurde sowohl für die freie Säure ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) als auch für das Cs_2 -Salz ($\text{Cs}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) beobachtet. Es kommt zur Ausbildung identischer Nahordnungen in der freien Säure und im Cs_2 -Salz in Folge einer thermischen Behandlung unter reduzierenden Bedingungen. Die Reduktion fördert den Prozeß der Autosalifikation. Für das Cs_3 -Salz wurde keine Migration der Molybdänatome beobachtet.

Das Molybdänsalz zeigt eine gegenüber den anderen Heteropolymolybdaten (freie Säure, Cs_2 -Salz) erhöhte katalytische Aktivität und Stabilität in der Partialoxidation des Propens zum Acrolein.

Komplementäre Strukturinformationen aus den in situ XAS und in situ XRD Experimenten

Die Untersuchungen der Polymolybdate mit in situ XAS und in situ XRD präsentieren deutlich den Vorteil von komplementären Strukturinformationen (Nahordnung und langreichweitige Ordnung). So konnte gezeigt werden, daß sich während der Behandlung in 10% Propen des Cs₂-Salzes dieselben Änderungen in der lokalen Struktur vollziehen, wie sie auch für die freie Säure festgestellt wurden. Die Änderungen sind eine Folge der Migration des Molybdäns. Die Änderungen in der Sekundärstruktur der beiden Substanzen sind hingegen deutlich verschieden und lassen für sich genommen nicht den Schluß eines gemeinsamen Prozesses der Zersetzung der Keggin-Anionen, für die freie Säure und das Cs₂-Salz, zu. Zum anderen zeigen die Änderungen der Sekundärstruktur den stabilisierenden Effekt der Autosalifikation. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß es während der kontinuierlichen Änderung der Nahordnung während der Behandlung der freien Säure in 10% Propen zu zwei Umwandlungen der Sekundärstruktur kommt. Die Umwandlungen sind offensichtlich eine Funktion des Anteils an migrierten Molybdänatomen.

An der Zersetzung des Ammoniumheptamolybdats in Helium konnte gezeigt werden, daß mit der Zersetzung des hexagonalen MoO₃ in der Nahordnung Mo₄O₁₁ gebildet wird und mit zunehmender Temperatur kristallisiert. Für die Umwandlung des hexagonalen MoO₃ zum α -MoO₃, die deutlich verschiedene langreichweitige Ordnungen haben, wurde gezeigt, daß die Umwandlung lediglich mit einer Umstrukturierung der strukturbildenden Ketteneinheiten einhergeht. Zudem konnte ein röntgenamorphes Intermediat der Zersetzung des Ammoniumheptamolybdats als nicht kristallisiertes Ammoniumtetramolybdat identifiziert werden.

Die detaillierten Analysen der EXAFS sowohl des Cs₂-Salzes in 20% Sauerstoff als auch in 10% Propen + 10% Sauerstoff sowie der Umwandlung des hexagonalen MoO₃ in das α -MoO₃ haben gezeigt, daß nicht nur eine Analyse einzelner Spektren möglich ist, sondern dies auch an einer Serie von Spektren durchgeführt werden kann. Zudem hat die Analyse der Spektren der Heteropolymolybdate gezeigt, daß detaillierte Informationen über die Zustände einzelner Bindungen im Material zugänglich sind, wie es für die Mo-O_i Bindung beschrieben wurde.

Vorteil der in situ Methoden

Der Vorteil der in situ Methoden hat sich in der Charakterisierung der strukturellen Änderungen der Polymolybdate während der thermischen Behandlung gezeigt. Für die Zersetzung des Ammoniumheptamolybdats wurde das metastabile hexagonale MoO₃ als

Intermediat während der Zersetzung detektiert. Das intermediär gebildete nanokristalline Mo_4O_{11} , das während der Zersetzung des Ammoniumheptamolybdats in 10% Propen in Helium und in reinem Helium entsteht, konnte detektiert und charakterisiert werden. Für die freie Säure ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) und das Cs_2 -Salz ($\text{Cs}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) konnte gezeigt werden, daß der Einsatz der katalytischen Aktivität (Oxidation des Propen) mit dem Beginn des Strukturwasserverlustes und den dadurch verursachten Änderungen der Primär- und Sekundärstruktur einhergeht. Die in situ Charakterisierung des Cs_3 -Salz unter katalytischen Bedingungen hat gezeigt, daß weder strukturelle Veränderungen auftreten noch daß das Cs_3 -Salz katalytische Aktivität zeigt. Die Aktivität der Heteropolymolybdate ist demnach mit den Strukturänderungen, wie sie in den nicht vollständig saturierten Substanzen auftreten korreliert. Die Strukturänderungen bedeuten zum einen eine partielle Zersetzung des Keggin-Anions und zum anderen die Migration der Molybdänatome. Das Molybdänsalz zeigt ebenfalls keine strukturellen Veränderungen mit dem Einsatz der katalytischen Aktivität. Die bei seiner Bildung bereits erfolgten Änderungen der Primär- und Sekundärstruktur in Folge der Migration der Molybdänatome haben einen stabilisierenden Effekt und korrelieren mit der katalytischen Aktivität.

Vergleichende Betrachtung der Ergebnisse aus den Untersuchungen am AHM und den Heteropolysäuren

Der für das AHM beschriebene Prozeß der Polykondensation über mehrere (Zersetzungs-) Schritte, wobei es je zur Zunahme im Kondensationsgrad kommt, greift für die Heteropolymolybdate nicht. Die Kondensation zu den oxidischen Produkten findet bei den Heteropolymolybdaten nicht über die Ausbildung von (kristallinen) Intermediaten statt. Jedoch zeigt die durch die Molybdänmigration verursachte Nahordnung der Heteropolymolybdate eine große Ähnlichkeit mit der der Molybdän-Oligomere (Heptamer, Dekamer, Tetramer). Dies deutet an, daß die Zersetzung der Keggin-Anionen die Ausbildung von Fragmenten, die den Oligomeren ähneln, einschließt. Für die Kondensation der Molybdänoxide läßt sich also auch eine schrittweise Zunahme des Kondensationsgrades annehmen. Zudem hat sich für die Zersetzung des AHM gezeigt, daß das Ammonium als strukturgebendes Kationen einen großen Einfluss auf die während der Zersetzung gebildeten Phasen hat. Diese Rolle kommt für die Zersetzung der Keggin-Anionen den migrierenden Molybdänatomen zu, die die Bildung des Molybdänsalzes verursachen. Ein Einfluss des Partialdruckes der gasförmigen Zersetzungsprodukte auf die Zersetzung, wie er für das AHM beschrieben wurde, trat im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen, bei den Heteropolymolybdaten nicht auf.

10. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit liegen Ergebnisse zum Zersetzungsschema des AHM und zur kinetischen Kontrolle der Zersetzung vor. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für die Untersuchung von Systemen, in denen neben Ammoniumheptamolybdat auch andere Substanzen als Präkursoren zum Einsatz kommen und die Anzahl zu bestimmender Parameter steigt. Neben den hier untersuchten extrinsischen Parametern kommen intrinsische Parameter, wie z.B. die Abhängigkeit gebildeter Phasen oder Strukturen von der Zusammensetzung, hinzu. Zudem hat sich die hier angewendete Strategie der Kombination von in situ XAS und in situ XRD Studien mit simultaner Messung der Gasphase in Kombination mit einer Analyse der Kinetik mittels TG/DTA als probate Methode zur Bestimmung des Zersetzungsschemas erwiesen.

Die hier berichtete Bildung eines Molybdänsalzes und die Charakterisierung desselben, bezüglich der katalytischen Aktivität und der strukturellen Entwicklung während der thermischen Behandlung, bieten die Grundlage für weitere und eingehendere Untersuchungen mit anderen Partialoxidationsreaktionen. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse weisen auf die Bedeutung der durch die Molybdänmigration entstehenden Primär- und Sekundärstrukturen für die Aktivität in Partialoxidationsreaktionen hin.

Die durchgeführten Analysen der EXAFS-Spektren zeigen deutlich das Potential, daß diese Methode in der in situ Charakterisierung von strukturellen Änderungen der Nahordnung zukommt. Weiterhin zeigte sich die Möglichkeit, spezielle strukturelle Eigenheiten, wie die der ausgezeichneten Mo-O_i Bindung, zu charakterisieren. Dies bietet einen Ausgangspunkt, die hier eingesetzten Verfahren auch auf andere Systeme und andere Fragestellungen anzuwenden.

Anhang

A) Ergänzende Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle A.1 Vergleich der Pulverlinien ($I \geq 15\%$) des Ammoniumdekamolybdats der theoretischen Berechnung [ICSD 67325] mit Einträgen der ICDD-PDF Datei

ICSD [67325] (NH ₄) ₈ Mo ₁₀ O ₃₄			PDF [21-971] (NH ₃) ₄ Mo ₅ O ₁₅ *2H ₂ O		PDF [26-77] (NH ₄) ₂ OMo _{2.5} O _{7.5}	
hkl	d _{hkl} / Å	rel. Intensität	d _{hkl} / Å	rel. Intensität	d _{hkl} / Å	rel. Intensität
001	10.380	49.24	10.4	60	10.6	50
0-10	8.616	77.48	8.7	60	8.8	60
-101	7.609	66.91	7.65	60	7.7	60
-111	6.567	100.00	6.6	100	6.62	100
1-10	6.328	70.38	6.38	100	6.39	80
-102	5.854	26.85	5.85	60	5.9	50
-112	5.002	22.19	4.98	20	4.98	30
1-11	4.697	27.51	4.71	20	4.73	30
1-21	4.088	29.41	4.07	100	4.1	50
003	3.460	15.64	3.59	20	3.5	15
-2-12	3.441	45.05	3.44	100	3.45	80
0-32	3.343	21.87	3.34	20	3.36	30
1-22	3.268	19.96	3.27	100	3.28	50
031	3.078	36.47	3.05	100	3.07	40
-104	3.033	16.86	3.02	60	3.036	30
2-31	2.534	15.95	2.529	20	2.54	20

Tabelle A.2 Vergleich der Pulverlinien ($I \geq 14\%$) des Ammoniumtetramolybdats der theoretischen Berechnung [ICSD 67325] mit Einträgen der ICDD-PDF Datei

ICSD [68562] (NH ₄) ₂ (Mo ₄ O ₁₃)			PDF [18-117] (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆		PDF [21-570] 4*MoO ₃ *2NH ₃ *H ₂ O	
hkl	d _{hkl} / Å	rel. Intensität	d _{hkl} / Å	rel. Intensität	d _{hkl} / Å	rel. Intensität
001	9.096	70.46	9.21	35	9.17	100
-101	7.168	33.41	----	----	7.17	100
100	7.138	100.00	7.21	100	----	----
-1-11	4.780	16.50	4.79	30	4.78	60
1-20	4.024	19.82	4.04	15	4.02	22
-202	3.584	39.90	3.6	40	3.58	60
-121	3.435	31.22	3.44	25	3.42	60
2-21	3.158	14.51	3.21	15	3.21	20
201	2.947	31.15	3.08	15	3.06	20
0-23	2.945	31.56	2.95	50	2.934	100
202	2.384	14.04	2.39	25	2.374	60
-332	2.042	16.45	2.11	10	2.032	20

Tabelle A.3 Vergleich von Bindungslängen und Winkel des α -MoO₃ und hexagonalen MoO₃

α -MoO ₃			hexagonales MoO ₃		
Paar	CN	R / Å	Paar	CN	R / Å
Mo – O1	1	1.671	Mo – O1	1	1.645
Mo - O 2	1	1.734	Mo – O2	1	1.687
Mo – O3	2	1.948	Mo – O3	2	1.941
Mo – O4	1	2.251	Mo – O4	1	2.210
Mo – O5	1	2.332	Mo – O5	1	2.378
Mo - Mo	2	3.438	Mo - Mo	2	3.299
Mo - O	2	3.552	Mo - O	2	3.563
Mo - O	2	3.554	Mo - O	2	3.694
Mo - Mo	2	3.696	Mo - Mo	2	3.726
Mo - O	1	3.764	Mo - O	1	3.755
			Mo - O	2	3.866
Mo - Mo	2	3.963	Mo - Mo	2	4.034
Mo - O	2	4.002			
Paar		Winkel / °	Paar		Winkel
Mo-O1-Mo (innerhalb einer Kette)		142.3	Mo-O1-Mo (innerhalb einer Kette)		147.3
Mo-O2-Mo (zwischen den Ketten)		167.4	Mo-O2-Mo (zwischen den Ketten)		165.6

Tabelle A.4 Vergleich der Pulverlinien ($I \geq 5\%$) des hexagonalen MoO_3 der theoretischen Berechnung [ICSD 38415] mit denen der Studie Nr. 5 (Kiss et al. 1970)

ICSD [38415]			Kiss I (533 K) (PDF 26-79)		Kiss II (584 K) (PDF 26-78)	
hkl	$d_{\text{hkl}} / \text{\AA}$	rel. Intensität	$d_{\text{hkl}} / \text{\AA}$	rel. Intensität	$d_{\text{hkl}} / \text{\AA}$	rel. Intensität
100	9.15216	100.00	9.224	50	9.22	70
110	5.28400	11.05	5.301	5	5.33	10
200	4.57608	29.48	4.585	25	4.62	30
210	3.45919	56.13	3.462	100	3.48	85
120	3.45919	23.51			3.46	85
101	3.45097	43.90				
111	3.04508	54.47	3.046	70	3.05	100
220	2.64200	8.38	2.641	5	2.65	5
130	2.53835	8.29				
121	2.53510	29.53	2.534	60	2.54	85
230	2.09965	12.79	2.096	10	2.109	20
410	1.99716	20.91	1.994	20	2.006	30
401	1.94977	15.28	1.947	10	1.955	20
002	1.86300	13.01	1.862	30	1.862	40

Tabelle A.5 Nach Ergebnissen von A. Blume modifizierte Struktur des tetragonalen Mo_5O_{14}

	Wyck.	x	y	z	SOF
Mo	4h	0.3005	0.1995	0.5000	1
Mo	4h	0.0967	0.5967	0.5000	1
Mo	8j	0.1612	0.4500	0.5000	1
Mo	8j	0.4230	0.4179	0.5000	1
Mo	8j	0.2810	0.3410	0.5000	1
Mo	8j	0.4287	0.2592	0.5000	1
O	4g	0.7970	0.2970	0.0000	
O	4g	0.8990	0.3990	0.0000	
O	8i	0.0480	0.3470	0.0000	
O	8i	0.0950	0.0770	0.0000	
O	8i	0.1560	0.2200	0.0000	
O	8i	0.2480	0.0790	0.0000	
O	4h	0.5970	0.0970	0.5000	
O	4h	0.7330	0.2330	0.5000	
O	8j	0.2710	0.0020	0.5000	
O	8j	0.0330	0.0840	0.5000	
O	8j	0.1050	0.1610	0.5000	
O	8j	0.1110	0.2870	0.5000	
O	8j	0.1690	0.0580	0.5000	
O	8j	0.2200	0.1600	0.5000	
O	8j	0.3170	0.1130	0.5000	
O	8j	0.3890	0.0230	0.5000	

Gitterparameter: $a = 22.9945$, $b = 22.9945$, $c = 3.9370$; $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$, $\gamma = 90.000$
Raumgruppe: $P4/mbm$ (Nr. 127)

Die in der Struktur von L. Kihlberg enthaltene ‚Fehlordnung‘ der Molybdänatome um die Spiegelebene ‚x,y,0‘ ist aufgehoben; die Besetzungsfaktoren sind entsprechend angepasst. Der Gitterparameter a ist halbiert worden, als Resultat der Analyse von Röntgenpulverdiffraktogrammen.

Tabelle A.6 Struktur des Mo_5O_{14} nach L. Kihlberg [ICSD 27202]

	Wyck.	x	y	z	SOF
Mo	8k	0.3005(2)	0.1995(2)	0.425	0.25
Mo	8k	0.3005(2)	0.1995(2)	-0.425	0.25
Mo	8k	0.4033(2)	0.0967(2)	0.425	0.25
Mo	8k	0.4033(2)	0.0967(2)	-0.425	0.25
Mo	16l	0.0500(2)	0.3388(2)	0.425	0.25
Mo	16l	0.0500(2)	0.3388(2)	-0.425	0.25
Mo	16l	0.0821(2)	0.0770(2)	0.425	0.25
Mo	16l	0.0821(2)	0.0770(2)	-0.425	0.25
Mo	16l	0.1590(2)	0.2190(2)	0.425	0.25
Mo	16l	0.1590(2)	0.2190(2)	-0.425	0.25
Mo	16l	0.2408(2)	0.0713(2)	0.425	0.25
Mo	16l	0.2408(2)	0.0713(2)	-0.425	0.25
O	4g	0.297(2)	0.203(2)	0.	
O	4g	0.399(2)	0.101(2)	0.	
O	8i	0.048(2)	0.347(2)	0.	
O	8i	0.095(2)	0.077(2)	0.	
O	8i	0.156(2)	0.220(2)	0.	
O	8i	0.248(2)	0.079(2)	0.	
O	4h	0.097(2)	0.403(2)	1/2	
O	4h	0.233(2)	0.267(2)	1/2	
O	8j	0.271(2)	0.002(2)	1/2	
O	8j	0.033(2)	0.084(2)	1/2	
O	8j	0.105(2)	0.161(2)	1/2	
O	8j	0.111(2)	0.287(2)	1/2	
O	8j	0.169(2)	0.058(2)	1/2	
O	8j	0.220(2)	0.160(2)	1/2	
O	8j	0.317(2)	0.113(2)	1/2	
O	8j	0.389(2)	0.023(2)	1/2	

Gitterparameter: $a = 45.99$, $b = 45.99$, $c = 3.9370$; $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$, $\gamma = 90.000$

Raumgruppe: $P4/mbm$ (Nr. 127)

B) Ergänzende Angaben zu Kapitel 6.1 und 6.2

Residuum WinXAS:

$$\text{Residuum (R) (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^N |y_{\text{exp}}(i) - y_{\text{theo}}(i)|}{\sum_{i=1}^N |y_{\text{exp}}(i)|} \cdot 100$$

Minimierte Funktion:

$$(\text{CHI})^2 = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \sum_{i=1}^N [y_{\text{exp}}(i) - y_{\text{theo}}(i)]^2$$

N = Anzahl der Datenpunkte; σ = abgeschätzter experimenteller Fehler; $y_{\text{exp}}, y_{\text{theo}}$ = experimentelle bzw. theoretische Datenpunkte

Residuum PowderCell:

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{\text{exp}}(i) - y_{\text{theo}}(i))^2}{\sum_i w_i y_{\text{exp}}^2(i)}}$$

$w_i = 1/y_{\text{exp}}$; $y_{\text{exp}}, y_{\text{theo}}$ = experimentelle bzw. theoretische Datenpunkte

C) Ergänzende Pulverdiffraktogramme zu Kapitel 6.4

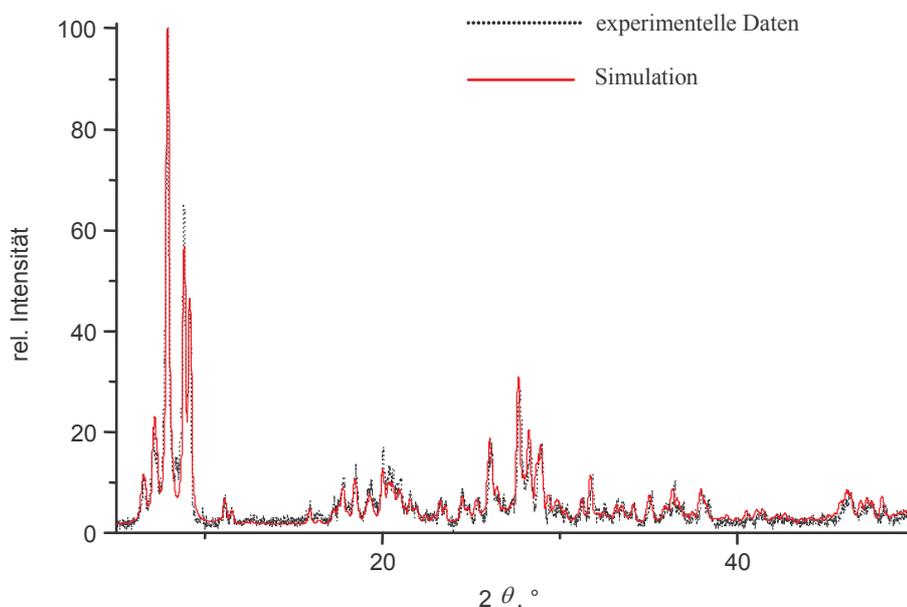


Abbildung C.1 Experimentelles Diffraktogramm der freien Säure und angepasste theoretische Berechnung [ICSD 31128] *P*-1 (Nr. 2). Angepasst wurden die Gitterparameter $a = 14.0971 \text{ \AA}$ (14.1056 \AA), $b = 14.1621 \text{ \AA}$ (14.1661 \AA), $c = 13.5688 \text{ \AA}$ (13.5795 \AA), $\alpha = 112.1626^\circ$ (112.1807 $^\circ$), $\beta = 109.8001^\circ$ (109.8208 $^\circ$) $\gamma = 60.6284^\circ$ (60.5847 $^\circ$). (Pseudo-Voigt Funktion; $W = 0.093$). Es befindet sich ein kleiner Anteil 32-Hydrat (3%) in dieser Probe. $R_p = 27.03$. (In Klammern sind die ursprünglichen Werte angegeben).

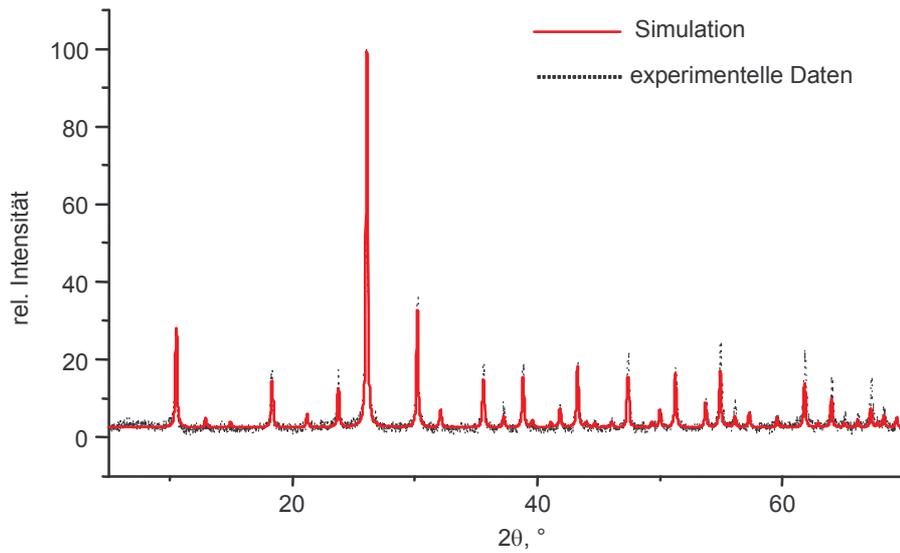


Abbildung C.2 Experimentelles Diffraktogramm des Cs_2 - Salz und angepasste theoretische Berechnung [ICSD 209] $Pn\text{-}3m$ (Nr. 224). Angepasst wurde der Gitterparameter $a = 11.82 \text{ \AA}$ (11.6 \AA). (Pseudo-Voigt Funktion; $W = 0.055$). $R_p = 23.52$

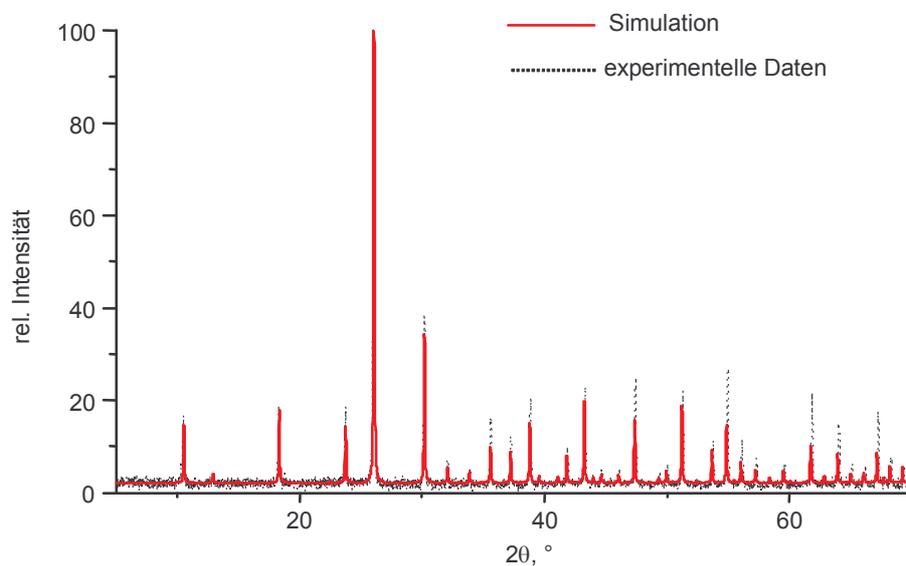


Abbildung C.3 Experimentelles Diffraktogramm des Cs_3 - Salz und angepasste theoretische Berechnung [ICSD 209] $Pn\text{-}3m$ (Nr. 224). Angepasst wurde der Gitterparameter $a = 11.82 \text{ \AA}$ (11.6 \AA). (Pseudo-Voigt Funktion; $W = 0.0016$), $R_p = 31.0$.

D) Ergänzende Tabellen zu Kapitel 7

Tabelle D.1 Parameter der EXAFS-Anpassungen an die Serie der RDF von 670 K bis 770 K gemessen während der AHM Zersetzung in 20% Sauerstoff und Ergebnisse für das Spektrum bei 670 K

Residuum: 4.41

R: 0.4 – 4.4 Å

k: 3.202-14.171 Å

Anzahl möglicher freier Parameter: 29

Freigegebene Parameter: 24

Einzelstreupfade: 19

Mehrfachstreupfade: 28

Debye Temperatur (O): 1108.52 K

Debye Temperatur (Mo): 382.531 K

($\Delta R = \pm 0.2$ Å, nur 670 K)

Debye Temperatur (O): 1108.52 K

Debye Temperatur (Mo): 382.531 K

S_0^2 : 1.10826

Paar	CN	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	E_0 / eV	w(%)
Mo - O	1	1.708	0.00347	-1.56	73.08
Mo - O	1	1.7	0.00357	-1.56	73.79
Mo - O	2	1.955	0.00384	-1.56	100
Mo - O	1	2.149	0.00415	-1.56	39.89
Mo - O	1	2.336	0.00421	-1.56	31.38
Mo - Mo	2	3.374	0.00909	2.92	49.22
Mo - O	2	3.666	0.00454	-1.56	18.23
Mo - O	2	3.565	0.00454	-1.56	19.83
Mo - Mo	2	3.505	0.00914	2.92	43.63
Mo - O	2	3.735	0.00454	-1.56	17.77
Mo - Mo	2	3.92	0.00921	2.92	31.11
Mo - O	2	3.794	0.00456	-1.56	17.21
Mo - O	2	3.935	0.00456	-1.56	15.03
Mo - O	2	3.92	0.00456	-1.56	15.24
Mo - O	2	4.016	0.00456	-1.56	14.22
Mo - O	1	3.99	0.00457	-1.56	7.25
Mo - O	1	4.094	0.00459	-1.56	6.892
Mo - O	2	4.147	0.00459	-1.56	13.25
Mo - O	2	4.251	0.0046	-1.56	12.09

Tabelle D.2 Gitterparameter der Anpassung der theoretischen Berechnung an das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm des Ammoniumdekamolybdats (NH₄)₈Mo₁₀O₃₄

Einkristalldatenfile: [ICSD 67325]

Profil-Funktion: Pseudo-Voigt, U = 0.5, W = 0.0399

R_p = 24.14

Raumgruppe: P-1 (Nr.2)

	a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °
Anpassung	7.751	11.037	12.411	98.7	119.8	99.2
ICSD 67325	7.750	11.038	12.421	98.5	119.9	99.2

Tabelle D.3 Gitterparameter der Anpassung der theoretischen Berechnung an das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm des Ammoniumtetramolybdats (NH₄)₂Mo₄O₁₃

Einkristalldatenfile: [ICSD 68562]

Profil-Funktion: Pseudo-Voigt, U = 0.2763, W = 0.045

R_p = 8.91

Raumgruppe: P-1 (Nr.2)

	a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °
Anpassung	8.265	8.348	10.249	104.6	106.09	109.7
ICSD 68562	8.264	8.344	10.245	104.6	106.1	109.7

E) Ergänzende Tabellen, Pulverdiffraktogramme und radiale Verteilungsfunktionen zu Kapitel 8

Tabelle E.1 Pulverlinien des Produktes der Behandlung von Cs₂H[PMo₁₂O₄₀]*xH₂O in 10% Propen (RT - 770 K)

d / Å	rel. Intensität	Phase
7.710610	8.3	unbekannt
4.451196	16.5	unbekannt
3.862242	20.6	unbekannt
3.415535	100.0	MoO ₂
3.318815	16.8	unbekannt
3.148969	12.5	unbekannt
2.733345	14.1	unbekannt
2.575004	7.0	unbekannt
2.535493	6.6	unbekannt
2.427470	57.3	MoO ₂
2.169160	7.6	unbekannt
1.938772	8.6	unbekannt

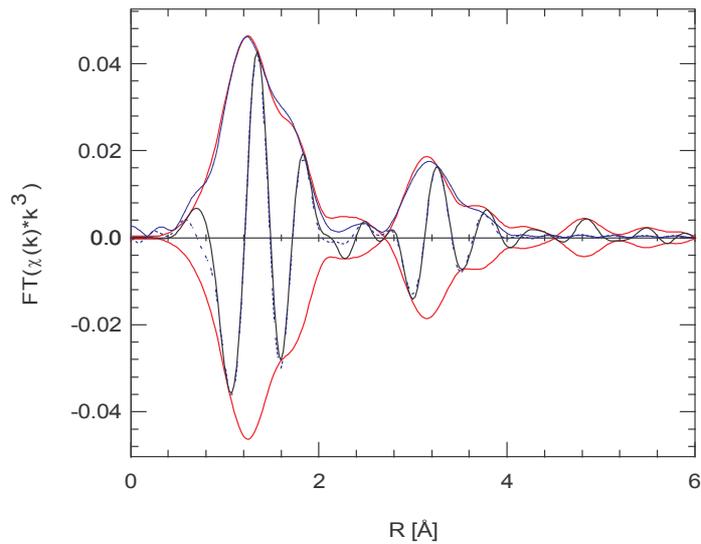


Abbildung E.1 Experimentelle RDF und Imaginärteil der Fouriertransformierten bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 20% Sauerstoff und angepasste theoretische Berechnung (FEFF7) auf der Grundlage des α -MoO₃.

Tabelle E.2 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 20% Sauerstoff

Residuum: 10.25182
 R: 0.204606 - 4.47311 Å
 k: 3.4092 - 12.81 Å
 Anzahl möglicher freier Parameter: 27
 Freigegebene Parameter: 14
 Einzelstreupfade: 10
 Mehrfachstreupfade: 13
 Debye Temperatur (O): 1473.84
 Debye Temperatur (Mo): 429.696 K
 S₀²: festgehalten (1)
 ΔR = ± 0.2 Å

Paar	CN	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	E ₀ / eV	w(%)
Mo - O	1	1.651	0.00276	-4.36	67.75
Mo - O	1	1.741	0.00283	-4.36	77.56
Mo - O	2	1.955	0.00304	-4.36	100
Mo - O	1	2.143	0.00329	-4.36	38.83
Mo - O	1	2.324	0.00334	-4.36	31.62
Mo - Mo	2	3.548	0.0102	5	31.84
Mo - O	2	3.489	0.00361	-4.36	21.26
Mo - O	2	3.752	0.00361	-4.36	16.85
Mo - Mo	2	3.827	0.0103	5	25.03
Mo - O	2	3.781	0.00361	-4.36	16.54

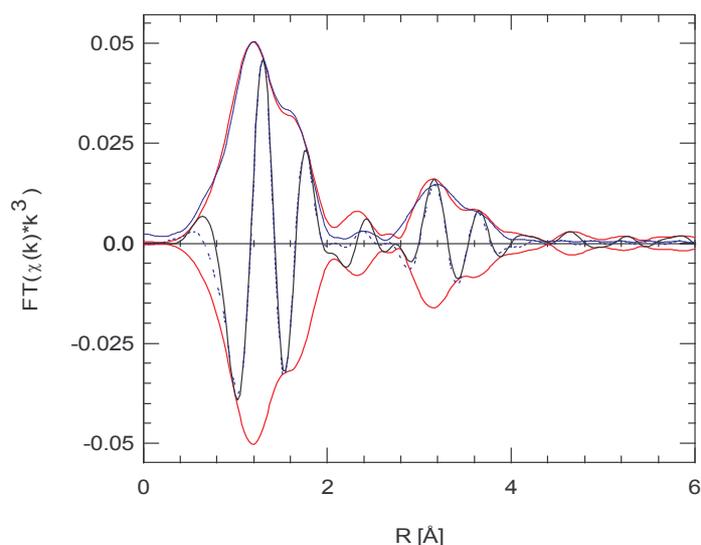


Abbildung E.2 Experimentelle RDF und Imaginärteil der Fouriertransformierten bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff und angepasste theoretische Berechnung (FEFF7) auf der Grundlage des α -MoO₃.

Tabelle E.3 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff

Residuum: 11.943809
 R: 0.197551 - 4.3955 Å
 k: 3.1892 - 13.176 Å
 Anzahl möglicher freier Parameter: 28.6
 Freigegebene Parameter: 14
 Einzelstreupfade: 10
 Mehrfachstreupfade: 13
 Debye Temperatur (O): 1128.17 K
 Debye Temperatur (Mo): 421.279 K
 S₀²: festgehalten (1)
 ΔR = ± 0.2 Å

Paar	CN	R / Å	σ ² / Å ²	E ₀ / eV	w(%)
Mo - O	1	1.659	0.00448	-8.86	74.19
Mo - O	1	1.686	0.0046	-8.86	77.06
Mo - O	2	1.944	0.00495	-8.86	100
Mo - O	1	2.177	0.00535	-8.86	36.71
Mo - O	1	2.328	0.00543	-8.86	30.77
Mo - Mo	2	3.542	0.0106	13	35.59
Mo - O	2	3.476	0.0059	-8.86	20.76
Mo - O	2	3.746	0.0059	-8.86	16.12
Mo - Mo	2	3.814	0.0107	13	28.33
Mo - O	2	3.73	0.00591	-8.86	16.5

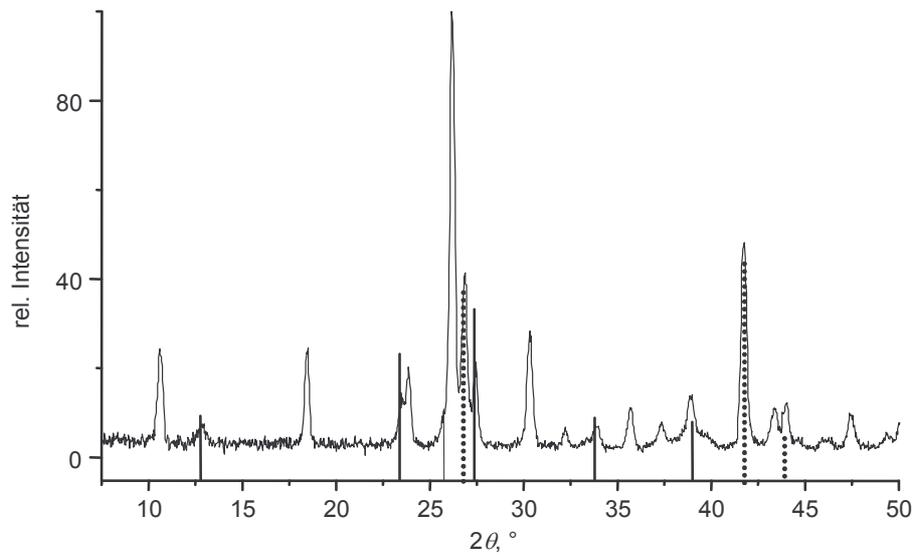


Abbildung E.3 Pulverdiffraktogramm des Cs_2 -Salz, „post mortem“ nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 20% Sauerstoff; (—) Reflexe des α - MoO_3 , (···) Reflexe des Bornitrids; alle übrigen Reflexe gehören zum Diffraktogramm des Cs-Salzes.

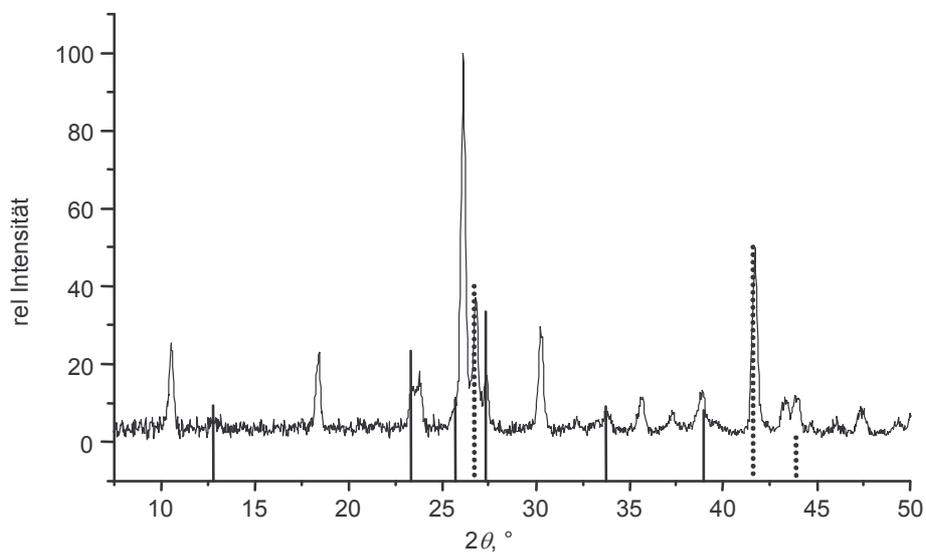


Abbildung E.4 Pulverdiffraktogramm des Cs_2 -Salz, „post mortem“ nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 10% Propen + 10% Sauerstoff; (—) Reflexe des α - MoO_3 , (···) Reflexe des Bornitrids; alle übrigen Reflexe gehören zum Diffraktogramm des Cs-Salzes.

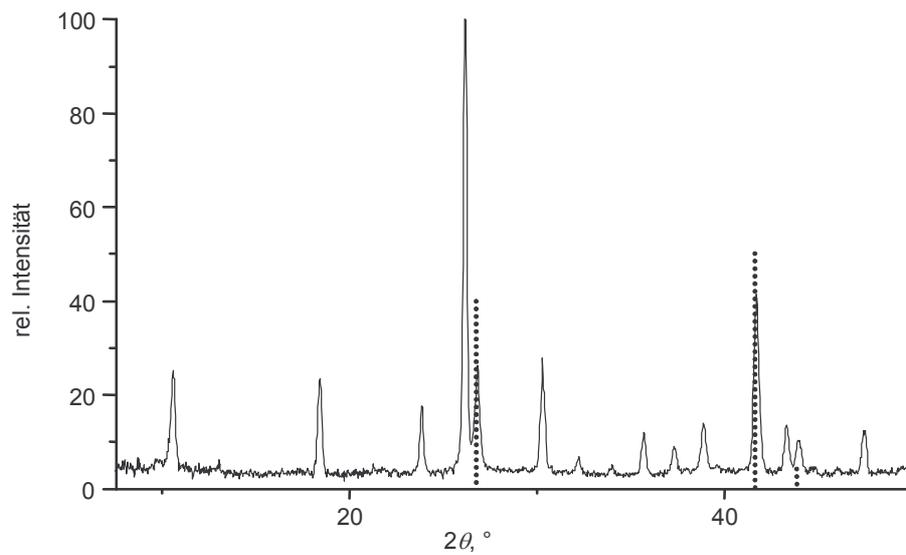


Abbildung E.5 Pulverdiffraktogramm des Cs_3 -Salz, 'post mortem' nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 10% Propen + 10% Sauerstoff; (•••) Reflexe das Bornitrids; alle übrigen Reflexe gehören zum Diffraktogramm des Cs-Salzes.

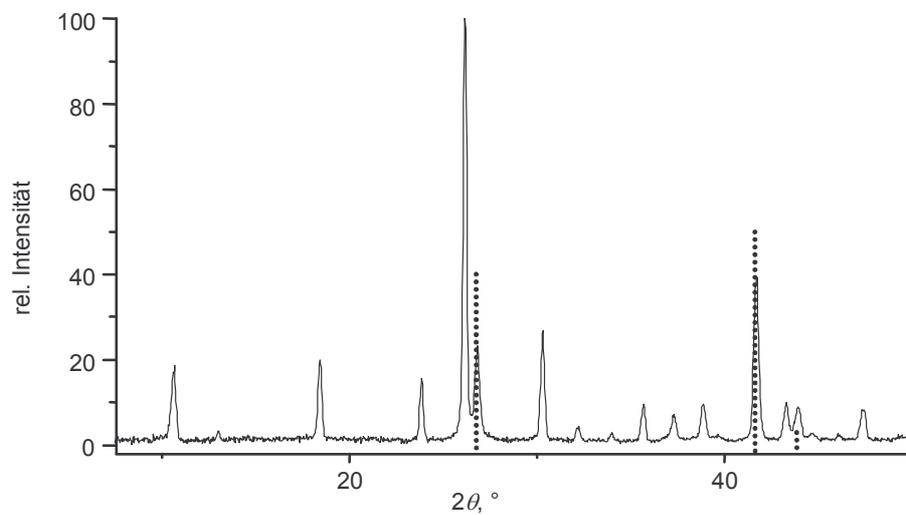


Abbildung E.6 Pulverdiffraktogramm des Cs_3 -Salz, 'post mortem' nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 10% Wasserstoff; (•••) Reflexe das Bornitrids; alle übrigen Reflexe gehören zum Diffraktogramm des Cs-Salzes.

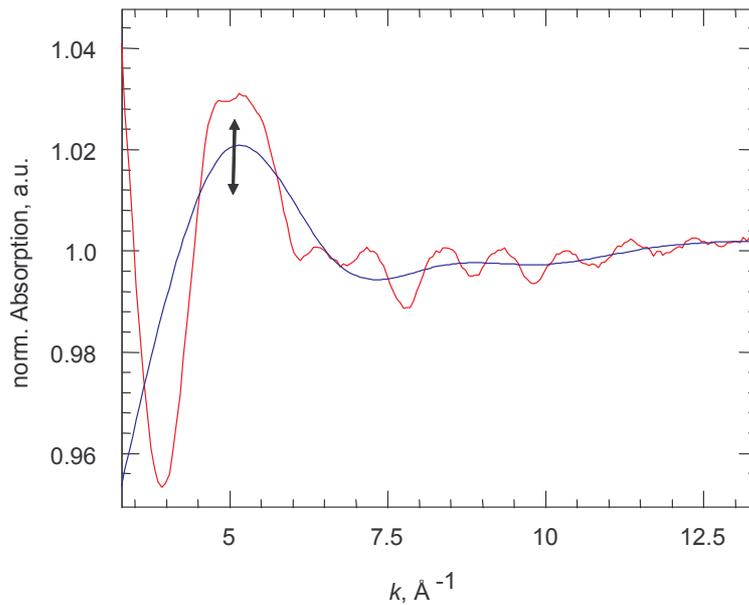


Abbildung E.7 EXAFS Spektrum des Cs₂-Salz (—) und Verlauf von μ_0 . Der Pfeil deutet die hauptsächliche Variation des Verlaufes von μ_0 mit der Änderung der Grenzen in der die μ_0 – Anpassung erfolgt, an. Der gezeigte Verlauf von μ_0 , entspricht dem in dieser Arbeit eingesetzten.

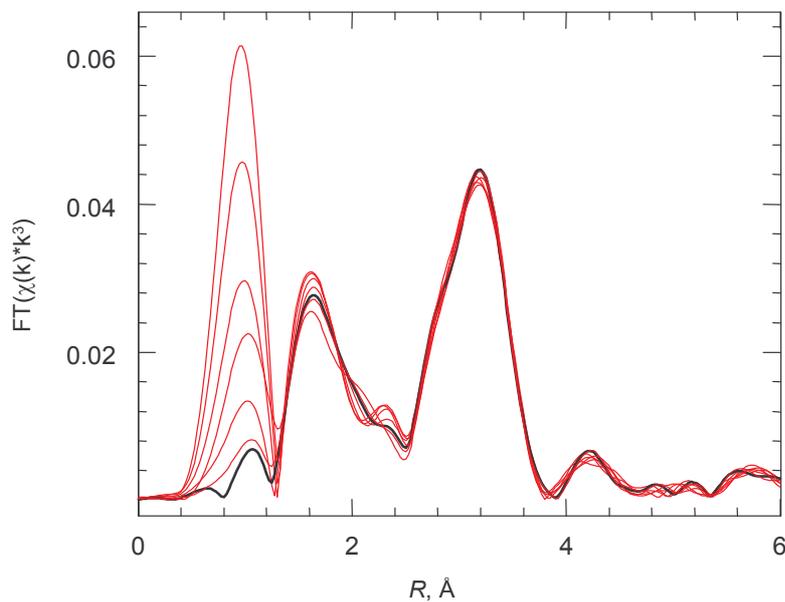


Abbildung E.8 Unterschiedliche RDF in Abhängigkeit der μ_0 – Anpassung (selbes Spektrum wie in Abbildung D7). Für die Auswertung der EXAFS Spektren der Heteropolysäuren wurde eine μ_0 Anpassung gewählt, in der die Amplitude der Einhüllenden (RDF) bei $R \sim 1 \text{ \AA}$, minimiert wird (—). Die Amplitude bei $R \sim 1 \text{ \AA}$ ist stark abhängig von dem Bereich (in k) der μ_0 -Anpassung. Die Abschätzung des Beitrages der Atomarenabsorption wird hierdurch erschwert. Die gewählte μ_0 -Anpassung hat den Vorteil des konsistenten Kriteriums der Verringerung der Amplitude bei $R \sim 1 \text{ \AA}$ für alle Spektren. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß bei der gewählten Anpassung eventuell ein geringer Anteil der EXAFS (siehe Abbildung D7) mit abgezogen wird.

Tabelle E.4 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei RT des Cs₂-Salzes (Abbildung 8.17B) . Anpassung mit dem Modell in dem die Bindung Mo-O_i keinen eigenen Debye-Waller-Faktor erhält

Residuum: 10.12123
 R: 0.38804 - 3.92984 Å
 k: 3.3442 - 13.105 Å⁻¹
 Anzahl möglicher freier Parameter: 24
 Freigegebene Parameter: 17
 Einzelstreupfade: 11
 Mehrfachstreupfade: 14
 S₀²: festgehalten (1)
 ΔR = ± 0.2 Å

Debye Temperatur (O): 447.028 K
 Debye Temperatur (Mo): 345.031 K
 Debye Temperatur (P): 455.292 K

Paar	CN	R / Å	σ ² / Å ²	E ₀ / eV	w(%)
Mo - O	1	1.76	0.00961	9.54	48.98
Mo - O	2	1.966	0.0105	9.54	73.14
Mo - O	2	2.042	0.0105	9.54	64.51
Mo - O	1	2.469	0.0118	9.54	17.85
Mo - Mo	2	3.424	0.0063	-2.17	100
Mo - P	1	3.419	0.00802	-10	24.7
Mo - O	1	3.474	0.0126	9.54	6.137
Mo - O	1	3.464	0.0126	9.54	6.21
Mo - Mo	2	3.707	0.00634	-2.17	79.46
Mo - O	2	3.974	0.0126	9.54	7.865
Mo - O	2	4.106	0.0127	9.54	7.239

Tabelle E.5 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei RT des Cs₂-Salzes (Abbildung 8.17B) . Anpassung mit dem Modell in dem die Bindung Mo-O_i einen eigenen Debye-Waller-Faktor erhält.

Residuum: 6.6081754

R: 0.388046 - 3.9369 Å

k: 3.3442 - 13.105 Å⁻¹

Anzahl möglicher freier Parameter: 24

Freigegebene Parameter: 18

Einzelstreupfade: 11

Mehrfachstreupfade: 14

S₀²: festgehalten (1)

ΔR = ± 0.2 Å

Paar	CN	R / Å	σ ² / Å ²	E ₀ / eV	w(%)
Mo - O	1	1.735	0.0121	8.53	42.73
Mo - O	2	1.953	0.0121	8.53	66.52
Mo - O	2	2.026	0.0121	8.53	58.84
Mo - O	1	2.467	0.00416	8.53	34.75
Mo - Mo	2	3.428	0.0063	-3	100
Mo - P	1	3.389	0.0137	-10	14.6
Mo - O	1	3.452	0.0121	8.53	6.524
Mo - O	1	3.447	0.0121	8.53	6.587
Mo - Mo	2	3.703	0.0063	-3	80.4
Mo - O	2	3.959	0.0121	8.53	8.382
Mo - O	2	4.106	0.0121	8.53	7.674

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1 Ausschnitt aus der Struktur des Ammoniumheptamolybdates.....	11
Abbildung 4.2 Ausschnitt aus der Struktur des Ammoniumdekamolybdates.....	12
Abbildung 4.3 Ausschnitt aus der Struktur des Ammoniumtetramolybdates.....	13
Abbildung 4.4 Ausschnitt aus der Struktur des hexagonalen MoO ₃ und Ausschnitt aus der Struktur des orthorombischen MoO ₃	14
Abbildung 4.5 Ausschnitt aus der Struktur des monoklinen (η -)Mo ₄ O ₁₁ und Ausschnitt aus der Struktur des orthorhombischen (γ -)Mo ₄ O ₁₁	15
Abbildung 4.6 Ausschnitt aus der Struktur des tetragonalen Mo ₅ O ₁₄ und Struktur des MoO ₂ ;	16
Abbildung 4.7 A) Heptamer; B) Dekamer; C) Ausschnitt aus einer Kette des ATM.....	17
Abbildung 5.1 Ansicht eines Keggin-Anion und einer Triade.....	19
Abbildung 5.2 Ausschnitt aus der Cs-Salz Struktur, Cs ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀].....	20
Abbildung 6.1 A) Schematische Darstellung eines experimentellen Aufbaus zur Messung der energieabhängigen Röntgenabsorption. B) Beispiel für ein Röntgenabsorptionsspektrum im harten Röntgenbereich.....	28
Abbildung 6.2 A) Fotografische Ansicht der in situ EXAFS Zelle. B) Schematische Ansicht der in situ EXAFS Zelle.....	33
Abbildung 6.3 A) Bragg-Brentano-Geometrie zur Anfertigung von Röntgenpulverdiffraktogrammen. B) Beispiel für ein Röntgenpulver-diffraktogramm..	35
Abbildung 6.4 Graphische Darstellung der geometrischen Beziehungen der Größen in der Bragg'schen Gleichung.....	36
Abbildung 6.5 A) Ansicht des Bragg-Brentano-Diffraktometers, STOE STADI-P mit Hochtemperaturzelle der Firma Bühler. B) Detailansicht der Hochtemperaturzelle.....	38
Abbildung 7.1 Röntgenpulverdiffraktogramm von AHM (Aldrich) zusammen mit angepasster theoretischer Berechnung und der zugehörigen Differenzkurve.....	44
Abbildung 7.2 IR-Spektrum von AHM.....	45
Abbildung 7.3 SEM Aufnahmen des ungemörsertem AHM.....	47
Abbildung 7.4 A) Verlauf der TG Kurve zusammen mit dem DTA Signal und den MS Signalen für m/e = 18 und m/e = 15 B) Verlauf der 1. Ableitung der TG Kurve.....	48
Abbildung 7.5 A) Verlauf der TG Kurven der AHM Zersetzung in 20% O ₂ in Helium bei verschiedenen Heizraten. B) Zugehörige DTA Signale.....	48
Abbildung 7.6 A) Verlauf der TG Kurven der AHM Zersetzung in 20% O ₂ in Helium (100 ml/min) und unter variierten Bedingungen. B) Zugehörige DTA Signale.....	49
Abbildung 7.7 Serie der Röntgendiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in 20% O ₂ in Helium.....	50
Abbildung 7.8 A) Serie der Röntgenabsorptionsspektren aus der in situ Messung der Zersetzung von AHM in 20% O ₂ . B) Serie der zugehörigen RDF. C) Verlauf der zugehörigen MS Daten für die Masse m/e = 18.....	51
Abbildung 7.9 A) Verlauf von $\Delta R = (R_{\text{angepasst}} - R_{\text{initial}})$; Angepasst sind Pfade des α -MoO ₃ . B) Einhüllende und imaginär Teil der experimentellen (670 K) und angepassten RDF und Streupfade der Anpassung.....	52
Abbildung 7.10 SEM Aufnahmen der Zersetzungsprodukte aus der Zersetzung von AHM in synthetischer Luft.....	53
Abbildung 7.11 A) Serie der Röntgenpulverdiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in reinem Helium. B) Serie der RDF erhalten aus den XAS-Spektren gemessen während der Zersetzung von AHM in reinem Helium.....	54
Abbildung 7.12 A) Formale Valenz von Referenzsubstanzen (Molybdänoxide) aufgetragen gegen die ermittelte Kantenlage. B) Verlauf der Kantenlage der Zersetzung von AHM in Helium.....	55

Abbildung 7.13 A) Serie der Röntgenpulverdiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Propen in Helium. B) Diffraktogramme der Temperatur, der bei 620 K durch Abstellen des Propens in situ isolierten Phase.	56
Abbildung 7.14 A) Serie der RDF gemessen während der AHM Zersetzung in 5% Propen in Helium. B) Zugehörige MS-Signale für ausgewählte Massen.	57
Abbildung 7.15 A) Serie der RDF gemessen während der Zersetzung von AHM in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. B) Signale für ausgewählte Massen der zugehörigen MS-Daten.	58
Abbildung 7.16 A) Serie der Röntgendiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Wasserstoff in Helium. B) Serie der RDF gemessen während der Zersetzung von AHM in 5% Wasserstoff in Helium. C) Das zu den XAS-Daten (13B) gehörige MS-Signal für die Masse $m/e = 18$ (H_2O).	59
Abbildung 7.17 A) Serie der Röntgendiffraktogramme gemessen während der Zersetzung von AHM in statischer Atmosphäre (Luft) B) Serie der RDF gemessen während der Zersetzung von AHM in statischer Atmosphäre.	60
Abbildung 7.18 Röntgendiffraktogramm des ex situ präparierten ADM, zusammen mit Simulation.	61
Abbildung 7.19 A) Röntgendiffraktogramm des ex situ präparierten ATM, zusammen mit Simulation B) $FT(\chi(k)*k^3)$, Einhüllende und Imaginärteil, der Zersetzung von AHM in 20% Sauerstoff bei 500 K und des ex situ präparierten ATM bei 500 K.	62
Abbildung 7.20 Schematische Darstellung der Zersetzungspfade.	64
Abbildung 7.21 Zersetzungspfad 1; Schema.	66
Abbildung 7.22 Zersetzungspfad 2; Schema.	68
Abbildung 7.23 Das Heptamer des Ammoniumheptamolybdat abgebildet mit Ammonium und Wasserliganden.	69
Abbildung 7.24 Zersetzungsschema für Ammoniumheptamolybdat.	70
Abbildung 7.25 Graphische Darstellung des Modells des Zersetzungsmechanismus anhand einer fiktiven Struktur.	73
Abbildung 8.1 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in A) 20% Sauerstoff in Helium und B) in Helium.	76
Abbildung 8.2 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 20% Sauerstoff in Helium bei 315 K (A), 350 K (B) und bei 670 K (C).	77
Abbildung 8.3 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen in Helium (A) und in 5% Wasserstoff in Helium (B).	78
Abbildung 8.4 Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen. A) bei 700 K; B) Die Röntgendiffraktogramme bei 700 K und 570 K im Vergleich.	78
Abbildung 8.5 A) Röntgendiffraktogramme der TPR der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen.	79
Abbildung 8.6 A) Röntgendiffraktogramme der Behandlung des Cs_2 -Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen.	80
Abbildung 8.7 A) Vergleich der Pulverlinien des Cs_2 -Salz vor und nach der Behandlung in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. B) Serie der Röntgendiffraktogramm des Cs_2 -Saz gemessen während der Behandlung in 10% Propen.	81
Abbildung 8.8 TPR der freien Säure in 20% Sauerstoff in Helium. A) Serie RDF der in situ XAS Daten. B) Zugehöriger Verlauf der Masse $m/e = 18$ (H_2O).	82
Abbildung 8.9 TPR der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS Daten. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen.	83
Abbildung 8.10 TPR der freien Säure in 10% Propen in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS-Daten. B) Zugehörige MS-Daten ausgewählter Massen. C) Verlauf der formalen Valenz.	84

Abbildung 8.11 Röntgenpulverdiffraktogramm der Ausbauprobe der in situ XAS Untersuchung der TPR der freien Säure in 10% Propen, zusammen mit den Simulationen für MoO ₂ und BN, sowie den Pulverlinien des kubischen Alkali-Salzes.....	84
Abbildung 8.12 TPR des Cs ₂ -Salz in 20% Sauerstoff in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS Daten. B) Verlauf der Masse m/e = 18 der zugehörigen MS-Daten.....	85
Abbildung 8.13 TPR des Cs ₂ -Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der RDF der in situ XAS Daten. B) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS- Daten.	86
Abbildung 8.14 TPR des Cs ₂ -Salz in 10% Propen. A) Verlauf der RDF der in situ XAS- Daten. B) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS-Daten. C) Entwicklung der formalen Valenz mit der Temperatur. D) Vergleich der RDF bei 770 K der freien Säure und des Cs ₂ -Salz in 10% Propen.....	87
Abbildung 8.15 TPR des Cs ₃ -Salz in 10% Propen + 10% Sauerstoff in Helium. A) Serie der RDF der in situ XAS Messung. B) Verlauf der Masse m/e = 56 (Acrolein) der zugehörigen MS-Daten und der Blindmessung.	88
Abbildung 8.16 TPR des Cs ₃ -Salz in 10% Wasserstoff in Helium. A) Verlauf der RDF der in situ XAS Messung B) Verlauf der zugehörigen Kantenlage.	89
Abbildung 8.17 RDF und Imaginärteile der Fouriertransformierten des Cs ₂ -Salz bei Raumtemperatur, zusammen mit Simulationen auf Grundlage A) einheitlicher Debye- Waller-Faktoren für alle Einfachstreupfade Mo-O und B) dem Streupfad Mo-O _i ist ein gesonderter Debye-Waller-Faktor zugewiesen.	90
Abbildung 8.18 TPR des Cs ₂ -Salzes in 20 % Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der Bindungslängen als Differenz $\Delta R = R(\text{initial}) - R(\text{angepasst})$. B) Verlauf der Debye- Waller-Faktoren. C) Verlauf der Masse m/e = 18 der zugehörigen MS-Daten. D) Teilansicht eines Keggin-Anions.....	91
Abbildung 8.19 TPR des Cs ₂ -Salz in 10% Propen +10% Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der Bindungslängen. B) Verlauf der Debye-Waller-Faktoren. C) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS-Daten.....	92
Abbildung 8.20 Röntgenpulverdiffraktogramme der freien Säure in kubischer Alkali-Salz Struktur. A) Experimentelle Daten ohne Untergrundabzug. B) Experimentelle Daten zusammen mit der Anpassung des Alkali-Salzes mit Protonen als Kationen. C) Experimentelle Daten zusammen mit der Anpassung des Alkali-Salzes mit Molybdän als Kationen.....	94
Abbildung 8.21 A) Ergebnis der Rietveld-Analyse als Strukturbild. Die Position des Cäsium in der Alkali-Salz Struktur ist ebenfalls gezeigt. B) Koordination der Molybdän Konterkationen in Bezug auf das Keggin-Anion.....	95
Abbildung 8.22 TPR der in 10% Propen (RT-670K) aktivierten freien Säure in 10% + 10% Sauerstoff in Helium. A) Verlauf der RDF. B) Verlauf ausgewählter Massen der zugehörigen MS-Daten.	96
Abbildung 8.23 Verlauf der Masse m/e = 56 während der TPR in 10% Propen + 10% Sauerstoff verschiedener Heteropolysäuren und α -MoO ₃	97
Abbildung 8.24 Koordination der Keggin-Anionen in der kristallwasserfreien Phase und im Salz.....	100
Abbildung 8.25 Vergleich zwischen Heptamer (A) und Triade des Keggin-Anion (B).	105
Abbildung 9.1 Phasenfolgen der thermischen Behandlung der freien Säure in verschiedenen Atmosphären.....	108
Abbildung C.1 Experimentelles Diffraktogramm der freien Säure und angepasste theoretische Berechnung.....	117
Abbildung C.2 Experimentelles Diffraktogramm des Cs ₂ - Salz und angepasste theoretische Berechnung.....	118

Abbildung C.3 Experimentelles Diffraktogramm des Cs ₃ - Salz und angepasste theoretische Berechnung	118
Abbildung E.1 Experimentelle RDF und Imaginärteil der Fouriertransformierten bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 20% Sauerstoff und angepasste theoretische Berechnung auf der Grundlage des α-MoO ₃	121
Abbildung E.2 Experimentelle RDF und Imaginärteil der Fouriertransformierten bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff und angepasste theoretische Berechnung auf der Grundlage des α-MoO ₃	122
Abbildung E.3 Pulverdiffraktogramm des Cs ₂ -Salz, ‚post mortem‘ nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 20% Sauerstoff.....	123
Abbildung E.4 Pulverdiffraktogramm des Cs ₂ -Salz, ‚post mortem‘ nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 10% Propen + 10% Sauerstoff.....	123
Abbildung E.5 Pulverdiffraktogramm des Cs ₃ -Salz, ‚post mortem‘ nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 10% Propen + 10% Sauerstoff.....	124
Abbildung E.6 Pulverdiffraktogramm des Cs ₃ -Salz, ‚post mortem‘ nach der in situ XAS Messung der Behandlung in 10% Wasserstoff.....	124
Abbildung E.7 EXAFS Spektrum des Cs ₂ -Salz und Verlauf von μ ₀	125
Abbildung E.8 Unterschiedliche RDF in Abhängigkeit der μ ₀ – Anpassung.....	125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1 Ergebnisse ausgewählter Untersuchungen zur Zersetzung des AHM	9
Tabelle 5.1 Zersetzungsschritte der freien Säuren, $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ und $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot xH_2O$	22
Tabelle 6.1 Übersicht über die durchgeführten in situ XAS Messungen an AHM und den verschiedenen HPA.....	34
Tabelle 6.2 Messparameter der in situ XRD Messungen zur AHM Zersetzung	39
Tabelle 6.3 Temperaturprogramme und Messbereiche für die in situ XRD Charakterisierung der thermischen Behandlung von Heteropolysäuren	40
Tabelle 6.4 Heteropolysäuren und eingesetzte Atmosphären zur in situ XRD Charakterisierung.....	41
Tabelle 7.1 Beobachtete IR Banden des AHM (290 K) und Zugeordnete Schwingungen (Ref. 1-4). s	46
Tabelle 8.1 Atomlageparameter, Besetzungsfaktoren und Temperaturfaktoren der Rietveld-Analyse der freien Säure in Alkali-Salz Struktur;	95
Tabelle A.1 Vergleich der Pulverlinien des Ammoniumdekamolybdats der theoretischen Berechnung [ICSD 67325] mit Einträgen der ICDD-PDF Datei	113
Tabelle A.2 Vergleich der Pulverlinien des Ammoniumtetramolybdats der theoretischen Berechnung [ICSD 67325] mit Einträgen der ICDD-PDF Datei	113
Tabelle A.3 Vergleich von Bindungslängen und Winkel des α - MoO_3 und hexagonalen MoO_3	114
Tabelle A.4 Vergleich der Pulverlinien des hexagonalen MoO_3 der theoretischen Berechnung [ICSD 38415] mit denen der Studie Nr. 5 (Kiss et al. 1970).....	115
Tabelle A.5 Nach Ergebnissen von A. Blume modifizierte Struktur des tetragonalen Mo_5O_{14}	115
Tabelle A.6 Struktur des Mo_5O_{14} nach L. Khilborg [ICSD 27202].....	116
Tabelle D.1 Parameter der EXAFS-Anpassungen an die Serie der RDF von 670 K bis 770 K gemessen während der AHM Zersetzung in 20% Sauerstoff und Ergebnisse für das Spektrum bei 670 K	119
Tabelle D.2 Gitterparameter der Anpassung der theoretischen Berechnung an das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm des Ammoniumdekamolybdats $(NH_4)_8Mo_{10}O_{34}$	120
Tabelle D.3 Gitterparameter der Anpassung der theoretischen Berechnung an das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm des Ammoniumtetramolybdats $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$	120
Tabelle E.1 Pulverlinien des Produktes der Behandlung von $Cs_2H[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ in 10% Propen (RT - 770 K)	120
Tabelle E.2 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 20% Sauerstoff	121
Tabelle E.3 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei 770 K der thermischen Behandlung der freien Säure in 10% Propen + 10% Sauerstoff	122
Tabelle E.4 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei RT des Cs_2 -Salzes (Abbildung 8.17B) . Anpassung mit dem Modell in dem die Bindung $Mo-O_i$ keinen eigenen Debye-Waller-Faktor erhält.....	126
Tabelle E.5 Parameter und Ergebnisse der Anpassung an das Spektrum bei RT des Cs_2 -Salzes (Abbildung 8.17B) . Anpassung mit dem Modell in dem die Bindung $Mo-O_i$ einen eigenen Debye-Waller-Faktor erhält.....	127

Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen:

CN	Koordinationszahl
ADM	Ammoniumdekamolybdat
AHM	Ammoniumheptamolybdat
ATM	Ammoniumtetramolybdat
DTA	Differential-Thermoanalyse
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure (erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur)
FWHM	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
FT	Fourier-Transformierte
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarot Spektroskopie
MS	Massenspektroskopie
PDF	Powder Diffraction File
RDF	radial distribution function (radiale Verteilungsfunktion)
RT	Raumtemperatur
SOF	Side occupation factor (Besetzungsfaktor)
STM	Scanning transmission electron microscopy
TG	Thermogravimetrie
XANES	X-ray absorption near edge structure (Nahkantenstruktur)
XAS	X-ray absorption spectroscopy (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)

Symbole:

$\chi(k)$	EXAFS-Funktion
hkl	Miller'sche Indices
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterkonstanten
d_{hkl}	Netzebenenabstand
E_0	Kantenlagen-Korrektur
k	Wellenzahl des Photoelektrons
$R_{(j)}$	Bindungslänge
S_0^2	Amplitudenreduktion
σ_j^2	Debye-Waller Faktor

Liste der Veröffentlichungen

In situ observation of autosalification in molybdenum heteropolyacid

Wienold J., Timpe O., Ressler T.

submitted to: Angewandte Chemie, 11/2002

Phase formation during the decomposition of ammonium heptamolybdate under different atmospheres – An in situ XAFS and XRD Investigation

Wienold J., Jentoft R. E., Ressler T.

submitted to: Chemistry, a European Journal, 06/2002

Bulk Structural Evolution of Heteropoly Acids Under Reaction Conditions by in situ XAS and XRD

Wienold J., Timpe O., Jentoft R.E., Ressler T.

Annual Report HASYLAB 2002

In situ XAS Study on the evolution of Keggin anions during thermal treatment in different atmospheres

Wienold J., Jentoft R.E., Timpe O. and Ressler T.

Annual Report HASYLAB 2001

Phase formation during the decomposition of ammonium heptamolybdate - an in situ XAFS and XRD investigation

Wienold J., Jentoft R. E., Ressler T.

J. Synchrotron Radiat. 8 (2001) 677-679

In Situ XAS Study on the thermal Treatment of Molybdenum Heteropolyacids

Wienold J., Jentoft R.E., Timpe O., Ressler T.

Annual Report HASYLAB 2000

In Situ XAS Study on the Thermal Decomposition of Ammonium Heptamolybdate

Wienold J., Jentoft R.E., Schlögl R., Ressler T.

Annual Report HASYLAB 1999

Lebenslauf

Julia Wienold
geboren am 27.09.1967 in Dortmund
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig, keine Kinder

Schulbesuch

74-78 Josefgrundschule Bielefeld
78-87 Martin-Niemöller-Gesamtschule Bielefeld
Abschluss: Abitur

Erwerbstätigkeit

11/87-05/89 Fa. Junghans Wollversand GmbH&Co.KG, Aachen

Hochschulstudium

10/89-07/90 Studium der Physik an der RWTH Aachen
10/90-04/96 Studium der Mineralogie an der RWTH Aachen
Kernfach: Kristallographie
04/96-05/97 Diplomarbeit am Institut für Kristallographie, RWTH Aachen:
Temperatur- und Druckabhängige Charakterisierung von KHCO_3 .
05/97 Abschluss: Diplom Mineralogin

Stipendium

08/97-04/99 Graduiertenkolleg: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*, RWTH
Aachen, Institut für Kristallographie

Promotion

07/99 In situ Charakterisierung der thermischen Behandlung von
Polymolybdaten mit EXAFS und XRD;
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung
Anorganische Chemie, Prof. Dr. R. Schlögl, Arbeitsgruppe
Geometrische Struktur unter der Leitung von Dr. T. Ressler