

## Nahordnung versus kristalline Struktur / Vergleiche zwischen in situ XAS und XRD Studien

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

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie,  
Faradayweg 4-6, 14197 Berlin

Die thermische Behandlung von Ammonium-heptamolybdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O, AHM) und Hetero-polysäuren ((H/Cs)<sub>3+x</sub>[(P/Si)V<sub>x</sub>(Mo/W)<sub>12-x</sub>O<sub>40</sub>]\*xH<sub>2</sub>O, HPA) wurde sowohl mit in situ Röntgenbeugung (XRD) als auch mit in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) in verschiedenen Reaktionsatmosphären untersucht. Beide Substanzen sind Ausgangsstoffe für die Herstellung von Katalysatoren, die zur Partialoxidation leichter Alkene eingesetzt werden [1,2]. Der Einsatz der beiden komplementären Methoden, XAS und XRD, ermöglicht die Identifizierung kristalliner Phasen und ihre Charakterisierung (Partikelgröße, Gitterparameter etc.) einerseits (XRD) und die Beschreibung der Nahordnung andererseits (XAS). XAS liefert außerdem Informationen über Zusammensetzungen, und gegebenenfalls deren Quantifizierung, als auch über den Reduktions bzw. Oxidationsgrad. Darüber hinaus ist es möglich Phasen unabhängig vom Kristallisationsgrad, also auch amorphe, zu identifizieren [3].

Die Phasenentwicklung während der thermischen Zersetzung von AHM konnte vollständig beschrieben und der Einfluß der verschiedenen Reaktionsatmosphären bestimmt werden. So konnte zum Beispiel das röntgenamorphe Zwischenprodukt Ammoniumtetramolybdat mit Hilfe eines Referenzspektrums (XAS) identifiziert werden. Der Kristallisationsvorgang des röntgenamorphen Zersetzungsproduktes Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, konnte mit Hilfe der Entwicklung der Nahordnung charakterisiert werden. Weiterhin liefert die Verfeinerung der Nahordnung des Produktes MoO<sub>3</sub>, welches bei der Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre entsteht, einen Hinweis auf die Bildung von Bronzen.

Mit den Untersuchungen an Heteropolysäuren, konnten Beiträge zur Stabilität der strukturbildenden Einheit [(P/Si)V<sub>x</sub>(Mo/W)<sub>12-x</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-3+x</sup>, der sogenannten 'Keggin' - Anionen, geliefert werden. Hier interessieren sowohl die amorphen Phasen als auch die kristallinen Phasen. Wobei in den kristallinen Phasen die Änderungen des Keggin mit der Temperatur, während die Struktur intakt ist, verfolgt wird. Im Falle der amorphen Phasen, die ein Produkt der thermischen Behandlung sind, wird die Stabilität der Keggin-Anionen nach dem Strukturverlust untersucht. Dies ist für die Beantwortung der Frage nach der katalytisch aktiven Phase von Bedeutung.

[1] K. Isa, H. Ishimura, *Bull. Chem.Soc. Jpn.*, 1981, 54, 3628

[2] Bardin B.B., Davis R.J., *Applied Catalysis A*, 1999, 185, 283

[3] T. Ressler, R.E. Jentoft, J. Wienold, M.M. Günter, O. Timpe, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 6360