

Entwicklung neuer Hochdurchsatzverfahren
für heterogen katalysierte Flüssigphasenreaktionen
an den Beispielen der Hydrierung von α,β -ungesättigten
Aldehyden und der oxidativen Decarboxylierung
von Carbonsäuren

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von
Stefan Sticher

Saarbrücken
2009

Tag des Kolloquiums: _____

Dekan : _____

Berichterstatter : _____

*„Es ist nicht unbedingt die Anwesenheit einer Sache,
sondern vielmehr ihre Abwesenheit,
die zum Anreiz und Auslöser des Schöpferdranges wird.“*

Alexander Archipenko

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von September 2006 bis Juli 2009 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität des Saarlandes in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier.

Mein besonderer Dank gilt daher zunächst Herrn Prof. Dr. W. F. Maier für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen, die Hilfestellung bei aufgetretenen Problemen und das rege Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich insbesondere bei Prof. Dr. K. Stöwe für die ständige Diskussionsbereitschaft und die vielen kleinen Hilfestellungen während meiner Arbeit bedanken.

Bei Heike Höltzen bedanke ich mich für die Unterstützung bei sämtlichen analytischen Problemen und für die helfende Hand im Umgang mit dem *Chemspeed* Roboter.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. (FH) Rudolf Richter und Joachim Kriesamer für die technische Konzeption und praktische Realisierung verschiedener Reaktoren und „Sonderwünschen“, die im Zuge dieser Arbeit benötigt wurden, bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Jörg Schmauch für die Durchführung der REM-Messungen, sowie bei Dr. Jürgen Markmann und Herrn Dipl. Physiker Patrick Zimmer für die Hilfe bei der Anfertigung der XRD-Messungen.

Ich danke Herrn Dipl.-Chemiker Christophe Linder und Herrn Dipl.-Chemiker Christoph Opel für die unterstützende Arbeit bei den Decarboxylierungen. Dank geht auch an Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Arras für die Hilfe bei der Katalysatorcharakterisierung, an Dr. Stefan Böttcher für die Durchführung HPLC-MS-Messungen und an PD Dr. Ralf Kautenburger für die Anfertigung von ICPMS-Messungen.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit während der letzten Jahre, das vorzügliche Arbeitsklima und die stetig vorhandene Hilfe bei Fragen und Problemen, sowie die Diskussionsbereitschaft.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie und ganz besonders bei meiner Frau Susanne für die Unterstützung und Entlastung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Im Bereich der heterogen katalysierten Flüssigphasenreaktion wurden zwei unterschiedliche Hochdurchsatzverfahren entwickelt. Im ersten Ansatz wurden mit einem kommerziell erhältlichen Syntheseroboter dotierte Cobaltoxide als Katalysatoren für die Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu α,β -ungesättigten Alkoholen getestet. Durch Dotierung mit 1 mol% Zirkonium, konnte die Aktivität des reinen Cobaltkatalysators verfünffacht werden, wobei es zu signifikanten Selektivitätsverlusten kam. Es konnte gezeigt werden, dass Zirkon als struktureller Promotor wirkt, da es die Porenstruktur während der reduktiven Katalysatorvorbehandlung stabilisiert. Die Weiterentwicklung zum ternären System durch Zugabe von 2 mol% Bismuth führte schließlich zu einem ähnlich aktiven Material, wobei die gute Grundselektivität des reinen Cobalts zurück gewonnen werden konnte.

Im zweiten Ansatz wurde ein einfaches, kostengünstiges Reaktorsystem entwickelt, das sich mit jeder gängigen Laborausstattung betreiben lässt. Nach der erfolgreichen Testung des Systems mit einem literaturbekannten homogenen Katalysatorsystem für die oxidative Decarboxylierung von Carbonsäuren wurde dieses bei der Suche nach heterogenen Katalysatoren für die Modellreaktion verwendet. Jedoch konnte kein heterogener Katalysator gefunden werden. Daher wurde als Grundlage für folgende Arbeiten in der Gasphase mit orts aufgelöster Gaschromatographie weitergearbeitet.

Abstract

Two new high-throughput systems in the field of heterogeneously catalysed liquid phase reactions were developed. In the first approach doped cobalt oxides were tested as catalysts for the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes to α,β -unsaturated alcohols using a commercially available synthesis robot. Due to the addition of 1 mol% Zirconium the activity of the pure cobalt catalyst could be improved by a factor of five but with a significant loss of selectivity. It could be shown that Zirconium acts as a structural promoter stabilising the pore structure during the reductive catalyst pre-treatment. The further development to the ternary system by the addition of 2 % Bismuth finally led to a similarly active material exhibiting the high selectivity of the non-doped cobalt catalyst.

With the second approach a simple, cheap reactor system was developed. This system can be run with standard laboratory equipment and after the successful testing with a literature-known homogeneous catalyst for the oxidative decarboxylation of carboxylic acids a search for heterogeneous catalysts for the model reaction was performed. Because the search ended with a negative result the further work was shifted to the gas phase using spatially resolved gas chromatography as basis for future works.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1. KOMBINATORISCHE CHEMIE UND HOCHDURCHSATZVERFAHREN IN DER KATALYSE.....	1
1.1.1. HISTORISCHE ENTWICKLUNG UND ANWENDUNG VON HOCHDURCHSATZ IN DER MATERIALFORSCHUNG.....	1
1.1.2. DER KOMBINATORISCHE ARBEITSABLAUF	4
1.2. DAS SOL-GEL VERFAHREN – EIN VIELSEITIGES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOMOGENER FESTSTOFFE^[78;79]	9
1.3. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG – SELEKTIVE FLÜSSIGPHASENHYDRIERUNGEN	13
1.4. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG – DECARBOXYLIERUNGEN.....	21
1.4.1. FLÜSSIGPHASENDECARBOXYLIERUNGEN	21
1.4.2. GASPHESENDECARBOXYLIERUNGEN	23
1.5. NOMENKLATUR DER HERGESTELLTEN KATALYSATOREN	24
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	25
2.1. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – SELEKTIVE FLÜSSIGPHASENHYDRIERUNGEN.....	25
2.1.1. ENTWICKLUNG EINES HT-ARBEITSABLAUFES FÜR DIE FLÜSSIGPHASENHYDRIERUNG	25
2.1.2. STOLPERSTEINE AUF DEM WEG ZUR ETABLIERUNG DES CHEMSPEED ROBOTERS ALS WERKZEUG FÜR DAS HT-SCREENING	28
2.1.3. REPRODUZIERBARKEITSTESTS MIT DEM <i>CHEMSPEED</i> ROBOTER	29
2.1.4. BESTIMMUNG DER REDUKTIONSTEMPERATUR FÜR DIE KATALYSATORVORBEHANDLUNG....	31
2.1.5. ANMERKUNGEN ZU DEN HT-MESSUNGEN.....	33
2.1.6. WISSENSBASIERTER ANSATZ – ENTWICKLUNG DER SYSTEME CoZr UND CoSi.....	33
2.1.7. HOCHDIVERSE ANSATZ.....	39
2.1.8. HT-HYDRIERUNG VON UNTERSCHIEDLICHEN UNGESÄTTIGTEN ALDEHYDEN	42
2.1.9. ZUSAMMENFASSUNG DER HT-KATALYSATORENTWICKLUNG FÜR DIE SELEKTIVHYDRIERUNGEN	46
2.1.10. KONVENTIONELLE VALIDIERUNG DER HOCHDURCHSATZVERSUCHE	48
2.1.11. KONVENTIONELLE REPRODUKTION DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT UND DESAKTIVIERUNG VON Co ₉₉ Zr ₁ IM BATCHREAKTOR.....	54
2.1.12. TEST AUF MASSENTRANSPORTLIMITIERUNG NACH MADON-BOUDUART ^[146]	55
2.1.13. KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG.....	56

2.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – DECARBOXYLIERUNGEN	66
2.2.1. ENTWICKLUNG EINES HT-ARBEITSABLAUFES FÜR DIE FLÜSSIGPHASENDE- CARBOXYLIERUNG.....	66
2.2.2. ENTWICKLUNG DER MODELLREAKTION	70
2.2.3. HOCHDURCHSATZVERSUCHE - FLÜSSIGPHASENDECARBOXYLIERUNGEN.....	74
2.2.4. ENTWICKLUNG EINES HT-ARBEITSABLAUFES FÜR DIE GASPHASENDECARBOXYLIERUNG	77
2.2.5. HT UND KONVENTIONELLE GASPHASENDECARBOXYLIERUNGEN.....	80
2.2.6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	86
<u>3. EXPERIMENTELLER TEIL</u>	89
3.1. SYNTHESE DER MATERIALIEN	89
3.1.1. ANMERKUNG ZU DEN KATALYSATORSYNTHESEN.....	89
3.1.2. SYNTHESE VON COBALT(II)PROPIONAT.....	89
3.1.3. SYNTHESE VON NICKEL(II)PROPIONAT.....	90
3.1.4. SYNTHESE DER COBALTMATERIALIEN	90
3.1.5. SYNTHESE DES REFERENZKATALYSATORS FÜR DIE FLÜSSIGPHASENHYDRIERUNG ^[92]	90
3.1.6. SYNTHESE EINES MOLYBDÄNPEROXYESTERS	91
3.1.7. SYNTHESE VON MATERIALIEN MITTELS ETHYLENGLYCOLROUTE.....	91
3.1.8. SYNTHESE VON HOCHDIVERS DOTIERTEM NICKEL UND ZINN.....	92
3.1.9. SYNTHESE VON HOCHDIVERS DOTIERTEM BLEI.....	92
3.1.10. SYNTHESE VON HOCHDIVERS DOTIERTEM MOLYBDÄN.....	93
3.1.11. SYNTHESE VON HOCHDIVERS DOTIERTEM ZIRKON.....	93
3.1.12. SYNTHESE VON 50:50 MISCHUNGEN DIVERSER ÜBERGANGSMETALLOXIDE	94
3.1.13. FÄLLUNG VON Ag_2CrO_4 , $BaCrO_4$ UND $PbCrO_4$	94
3.2. DURCHFÜHRUNG DER FLÜSSIGPHASENHYDRIERUNGEN	95
3.2.1. DURCHFÜHRUNG DER HOCHDURCHSATZVERSUCHE MITTELS <i>CHEMSPEED ACCELERATOR</i> TM <i>SLT 106</i>	95
3.2.2. DURCHFÜHRUNG DER KONVENTIONELLEN VERSUCHE MITTELS PARR AUTOKLAV	95
3.2.3. GC ANALYTIK.....	97
3.2.4. BERECHNUNG DER STANDARDWEICHUNGEN	98
3.2.5. BERECHNUNG VON T_{30} UND S_{30}	98
3.3. DURCHFÜHRUNG DER FLÜSSIGPHASENDECARBOXYLIERUNGEN	99
3.3.1. HERSTELLUNG DES ACETATPUFFERS.....	99
3.3.2. DURCHFÜHRUNG EINER HT-FLÜSSIGPHASENDECARBOXYLIERUNG	99
3.3.3. AUFREINIGEN DES NEBENPRODUKTES MITTELS PRÄPARATIVER DC UND HPLC	100

3.4. DURCHFÜHRUNG DER GASPASENDECARBOXYLIERUNGEN.....	101
3.4.1. DURCHFÜHRUNG EINER HT-GASPASENDECARBOXYLIERUNG.....	101
3.4.2. DURCHFÜHRUNG EINER GASPASENDECARBOXYLIERUNG IM STRÖMUNGSROHRREAKTOR	101
3.4.3. BERECHNUNG DES UMSATZES GASPASENDECARBOXYLIERUNG	103
3.5. KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG	104
3.5.1. THERMOGRAVIMETRIEMESSUNGEN	104
3.5.2. RÖNTGENOGRAPHISCHE ANALYSE	104
3.5.3. OBERFLÄCHENANALYSE MITTELS GASADSORPTION	104
3.5.4. DURCHFÜHRUNG VON STATISCH-VOLUMETRISCHEN CHEMISORPTIONSMESSUNGEN NACH DIN 66136-3.....	105
3.5.5. DURCHFÜHRUNG DER H ₂ -TPD-MESSUNGEN.....	107
3.5.6. NMR UND ICPMS MESSUNGEN	107
 <u>4. LITERATURVERZEICHNIS</u>	 <u>108</u>
 <u>5. ANHANG</u>	 <u>117</u>
 5.1. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	117
5.2. VERWENDETE GERÄTE UND SOFTWARE	118
5.3. VERWENDETE CHEMIKALIEN.....	119
5.3.1. METALLPRECURSOREN FÜR METHANOLISCHE DOTIERLÖSUNGEN.....	119
5.3.2. METALLPRECURSOREN FÜR ETHYLENGLYCOL-WASSER-LÖSUNGEN	120
5.3.3. SONSTIGE CHEMIKALIEN	120
5.4. SYNTHETISIERTE MATERIALIEN FÜR DIE SELEKTIVHYDRIERUNGEN	121
5.4.1. COMPOSITION SPREADS VON CO MIT ZR UND SI	121
5.4.2. HOCHDIVERSE DOTIERUNG VON CO ₉₈ SI ₂	121
5.4.3. HOCHDIVERSE DOTIERUNG VON CO ₉₉ ZR ₁	122
5.4.4. COMPOSITION SPREAD VON CO ₉₉ SI ₁	122
5.4.5. COMPOSITION SPREAD VON CO ₉₉ SI ₁ TE.....	122
5.4.6. COMPOSITION SPREAD VON CO ₉₉ SI ₁ TM.....	123
5.4.7. COMPOSITION SPREAD VON CO ₉₉ ZR ₁ BI	123
5.4.8. COMPOSITION SPREAD VON CO ₉₉ ZR ₁ NA	123
5.4.9. COMPOSITION SPREAD VON CO ₉₉ ZR ₁ NB.....	123
5.4.10. HOCHDIVERSE DOTIERUNG VON CO.....	124
5.4.11. COMPOSITION SPREADS VON CO MIT CA, DY, HO, LA, LI UND YB	124
5.4.12. HOCHDIVERSE DOTIERUNG VON CO ₉₈ LA ₂	125

5.4.13.	COMPOSITION SPREAD VON CoLADY	125
5.5.	SYNTHETISIERTE MATERIALIEN FÜR DIE FLÜSSIGPHASENDECARBOXYLIERUNGEN	126
5.5.1.	HOCHDIVERS DOTIERTES AG	126
5.5.2.	HOCHDIVERS DOTIERTES CR.....	126
5.5.3.	HOCHDIVERS DOTIERTES CO.....	127
5.5.4.	HOCHDIVERS DOTIERTES CU.....	128
5.5.5.	HOCHDIVERS DOTIERTES NI.....	128
5.5.6.	HOCHDIVERS DOTIERTES FE	129
5.5.7.	HOCHDIVERS DOTIERTES PB	130
5.5.8.	50:50 MISCHUNGEN VERSCHIEDENER ÜBERGANGSMETALLOXIDE	131
5.5.9.	HOCHDIVERS DOTIERTES CE.....	131
5.5.10.	HOCHDIVERS DOTIERTES W	132
5.5.11.	HOCHDIVERS DOTIERTES SN	133
5.6.	SYNTHETISIERTE MATERIALIEN FÜR DIE GASPHASENDECARBOXYLIERUNGEN	134
5.6.1.	BIBLIOTHEK 1: HOCHDIVERS DOTIERTES MG UND CA	134
5.6.2.	BIBLIOTHEK 2: HOCHDIVERS DOTIERTES MN	135
5.6.3.	BIBLIOTHEK 3: HOCHDIVERS DOTIERTES CE UND FE	136
5.6.4.	BIBLIOTHEK 4: HOCHDIVERS DOTIERTES CE UND CO	137
5.6.5.	BIBLIOTHEK 5: HOCHDIVERS DOTIERTES ZR	138
5.6.6.	BIBLIOTHEK 6: BINÄRE MISCHOXIDE	139
5.6.7.	BIBLIOTHEK 7: COMPOSITION SPREADS VON MG MIT DY UND Gd SOWIE VON MN MIT EU UND SM.....	140
5.6.8.	BIBLIOTHEK 8: HOCHDIVERSE DOTIERUNG VON $Mn_{88}Sm_{12}$ UND COMPOSITION SPREAD VON $CoSmRu$	141

1. Einleitung

In der Fachliteratur gibt es zahlreiche Beispiele für die erfolgreiche Anwendung von Hochdurchsatzverfahren in der Flüssigphase, jedoch sind diese Verfahren zumeist auf den Bereich der Biowissenschaften beschränkt. Als Beispiel ist hierbei etwa die kombinatorische Flüssigphasensynthese von Bibliotheken zur Untersuchung von Protein-Protein- oder Protein-DNA-Wechselwirkungen zu nennen.^[1] Trotz der rasanten Entwicklung von Reaktorsystemen und Pipettierrobotern ist die Anwendung von Hochdurchsatzverfahren bei der Suche nach neuen heterogenen Katalysatoren für Flüssigphasenreaktionen eher gering.^[2] Da diese Technik in der Entwicklung von heterogenen Katalysatoren für Gasphasenreaktionen bereits standardmäßig Verwendung findet^[3;4;4], sollten im Zuge dieser Arbeit neue Methoden für die Flüssigphase entwickelt und etabliert werden. Dabei lag das Augenmerk nicht nur auf der Methodik, sondern auch beim Auffinden von neuen, heterogenen Katalysatoren für die untersuchten Modellreaktionen.

Es wurden grundsätzlich zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen: Zum einen wurde mit dem *Chemspeed SLT 106* Syntheseroboter, einem komplexen, kommerziell erhältlichen System, die Flüssigphasenhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu α,β -ungesättigten Alkoholen unter Verwendung von cobalthaltigen Katalysatoren untersucht. Zum anderen wurde ein günstiges, selbst konstruiertes Reaktorkonzept realisiert, wobei als Modellreaktion die oxidative Flüssigphasendecarboxylierung von Carbonsäuren diente.

1.1. Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatzverfahren in der Katalyse

1.1.1. Historische Entwicklung und Anwendung von Hochdurchsatz in der Materialforschung

Unser heutiger Wohlstand geht Hand in Hand mit einem ständig wachsenden technischen Fortschritt, der maßgeblich auf der Verbesserung bereits bekannter Materialien bzw. auf der Entdeckung völlig neuer Materialien beruht.^[5] Weiterhin ist es in einer Welt von ständig wachsender globaler Konkurrenz für jedes Unternehmen wichtig, dass sowohl die Kosten als auch die Entwicklungszeit dieser Materialien minimiert werden.^[6] Neben dieser ökonomischen Betrachtungsweise, verlangen auch die chemischen und materialwissenschaftlichen Problemstellungen nach einer Beschleunigung der Forschung. Dies verdeutlicht die folgende Überlegung: Von den derzeit bekannten Elementen sind mindestens 60 für die Materialentwicklung sinnvoll nutzbar. Betrachtet man die Vielzahl von möglichen Elementmischungen

sowie Variationen in Struktur und Konzentrationen, so wird schnell deutlich, dass dieser Parameterraum allein durch konventionelle Forschung nie vollständig ausgeschöpft werden kann.

Diese Probleme hat J. J. Hanak bereits 1970 erkannt und in einer Veröffentlichung darauf hingewiesen.^[7] Damit war er seiner Zeit jedoch weit voraus, weshalb seinen Erkenntnissen damals wenig Beachtung geschenkt wurde. Unter anderem stellte Hanak fest, dass der konventionelle Entwicklungsprozess, bei dem immer eine Probe nach der Anderen synthetisiert und analysiert wird, teuer und zeitraubend ist und somit die Arbeit des hoch ausgebildeten und teuren Personals auch nicht optimal genutzt werden kann. Er schlug deshalb vor, Versuche zu parallelisieren und die Versuchszeiten durch geschickte Planung zu minimieren. Eine breite Reaktion in der Forschungswelt auf diese revolutionären Erkenntnisse blieb jedoch aus. So sollte es weitere 14 Jahre dauern, bis Geyson et al. die erste Peptidbibliothek mit systematischen Sequenzvariationen herstellten und die für ihre Zwecke passenden Peptide mit einem Antikörper detektierten.^[8] Unter Bibliothek versteht man in diesem Zusammenhang eine Sammlung oder einen Satz von unterschiedlichen potentiell aktiven Materialien.^[9] Im folgenden Jahrzehnt blieb die Anwendung der kombinatorischen Chemie weitestgehend auf die pharmazeutisch-biologische Forschung beschränkt. Dies änderte sich aber 1995 als Schulz et al. bei der Suche neuer supraleitender Oxide den kombinatorischen Ansatz erstmals erfolgreich in der Materialentwicklung einsetzten.^[10] Diesem ersten Durchbruch folgten nun zahllose Arbeiten in denen zum Teil eine Beschleunigung der Forschung um den Faktor 10^2 - 10^4 erreicht werden konnte, indem eine automatisiert parallele oder sequenzielle Versuchsführung einhergehend mit einer ständigen Verringerung der benötigten Probenmengen angewendet wurde. Die Leistungsstärke dieser neu entwickelten Hochdurchsatztechniken (HT-Techniken, HTT) wurde im Jahre 1997 auf beeindruckende Weise durch eine Veröffentlichung der Firma *Symyx Technologies* demonstriert.^[11] Um neue fluoreszierende Materialien zu finden, synthetisierten die Autoren eine Dünnschichtbibliothek mit 25 000 unterschiedlichen Materialien auf einem runden Wafer mit einem Durchmesser von lediglich 7,6 cm und fanden auf diese Weise völlig neue Fluoreszenzstoffe. Durch diese Erfolge wurden HT-Verfahren nach und nach immer häufiger in nahezu jedem Gebiet der Materialforschung eingesetzt, wie z.B. in der Entwicklung von Polymeren^[12-14], Materialien für Batterien^[15], Brennstoffzellen^[16-18], Beschichtungen^[19;20], magnetische Materialien^[21-23], Membranen^[24;25], Sensormaterialien^[26;27] und Katalysatoren^[2;28-33]. Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass auch im industriellen Umfeld beachtliche Erfolge durch den Einsatz von HTT erreicht werden konnten.

Unternehmen	Material
Agfa (Symyx)	Radiographie-Detektor DirektX
DOW (Symyx)	Katalysator für Versify Elastomere
Arkema	Silyl-Additiv für Anti-Fouling-Schiffanstriche
DOW	Katalysator für asymmetrische Hydrierung
UOP	Katalysator für Polypropylen (SHAC®)
GE	C5-C6-isomerisierungs Katalysator
GE	Katalysator für Monomerproduktion für Polycarbonat
BASF	Heterogener Katalysator für Zwischenprodukte

Tabelle 1: Überblick über einige industriell entwickelte Materialien unter Anwendung von HTT.^[5]

All diese Positivbeispiele sollen nicht über die immer noch vorhandenen Probleme von HTT in Forschung und Entwicklung hinwegtäuschen.^[2] Durch die Anwendung von HTT fällt eine große Menge von Daten an, die anschließend verarbeitet werden muss. Dies ist sicherlich auch ein Grund, warum HTT erst in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts immer häufiger verwendet wurde, denn erst zu dieser Zeit wurden erschwingliche und leistungsstarke EDV-Systeme auf den Markt gebracht. Bei der Datenverarbeitung selbst ist unbedingt darauf zu achten, dass die gewählten Schritte der Evaluierung von Versuchsdaten nicht zur Verfälschung der Ergebnisse führen.

Da bei der Verwendung von HTT auch sehr schnell falsche Positiv- und Negativergebnisse erzeugt werden können, sollte die erste Phase beim Aufbauen und Etablieren eines neuen HT-Versuches immer eine Methodenevaluierung dahingehend beinhalten, dass die Ergebnisse des HT-Experimentes auf Konsistenz mit denen des konventionellen Einzelexperimentes überprüft werden. Häufig ist eine Abweichung nicht grundsätzlich durch die untersuchte Reaktion bedingt, sondern die gewählte oder entwickelte Technik ist unzureichend oder nicht ohne weiteres anwendbar. Wird diese Regel beachtet, so können HTT zu den zuvor beschriebenen Erfolgen führen.

Ein weiteres großes Problem von HTT im Laboralltag ist die immer noch nicht vorhandene breite Akzeptanz. Teilweise muss sogar von einer starken Ablehnung gesprochen werden, da immer noch die Angst grassiert, dass durch ihren Einsatz Personal eingespart wird und dass HTT die intelligente wissenschaftliche Planung von Experimenten ersetzen soll. Durch die publizierten Erfolge wurden jedoch fast alle Contra-Argumente widerlegt. Als problematisch ist jedoch immer noch die Tatsache anzusehen, dass viele Wissenschaftler keinen Zugang zu HTT haben und dass der Aufbau solcher Techniken zunächst einmal mit relativ hohen Investitionskosten für die Errichtung entsprechender Anlagen sowie mit höheren laufenden Kosten, wie etwa für Verbrauchsmaterialien, einhergeht. Zudem muss aufgrund des geringen Angebots an kommerziell erhältlichen Lösungen (Hard- und Software) häufig hausintern eine

maßgeschneiderte Anlage für die jeweiligen Bedürfnisse angefertigt werden. Dazu gehört natürlich auch die Anpassung und Pflege der zugehörigen Softwareumgebung. Aber gerade durch diese Probleme wird klar, dass im Gebiet des HT ein großes Maß an Interdisziplinarität von Nöten ist, was die Arbeit für den Forscher jedoch mitunter sehr attraktiv, abwechslungsreich und interessant gestalten kann. Eine weitere Möglichkeit den Zugang zu HTT zu erhöhen wurde mit der Gründung des FLAMAC (www.flamac.be) im belgischen Gent demonstriert. Dieses Institut bietet Wissenschaftlern die Möglichkeit, vorhandene HTT zu nutzen. Abschließend ist festzuhalten, dass sich nur durch den Einzug von HTT in die universitäre Lehre eine breite Akzeptanz herausbilden kann.

1.1.2. Der kombinatorische Arbeitsablauf

Die Entwicklung kombinatorischer Methoden benötigt unkonventionelle Versuchsaufbauten und Softwarelösungen. Um einen hohen Durchsatz zu erzielen, ist es notwendig, möglichst jeden einzelnen Schritt eines Arbeitsablaufes zu automatisieren und zu beschleunigen. Genau wie in einer chemischen Reaktion bestimmt auch bei der Anwendung eines HT-Ansatzes der langsamste Schritt („bottle neck“) die Gesamtgeschwindigkeit. Um also das Auftreten eines so genannten „bottle necks“ zu verhindern, müssen alle Stationen der kombinatorischen Entwicklung möglichst gut aufeinander abgestimmt und beschleunigt werden. Der gewählte Aufbau muss das Screenen (Abrastern) großer, diverser Parameterräume in möglichst kurzer Zeit gewährleisten. Ein Fließschema für HT-Experimente ist in Abbildung 1 dargestellt. Die kombinatorische Spirale skizziert das Vorgehen in einem kombinatorischen Experiment und soll zeigen, dass der Versuch beim zweiten Durchlaufen des Zyklus nicht wieder dort anfängt, wo die Entwicklung begann, sondern ein Level höher, bei der nächsten, verbesserten Materialgeneration.

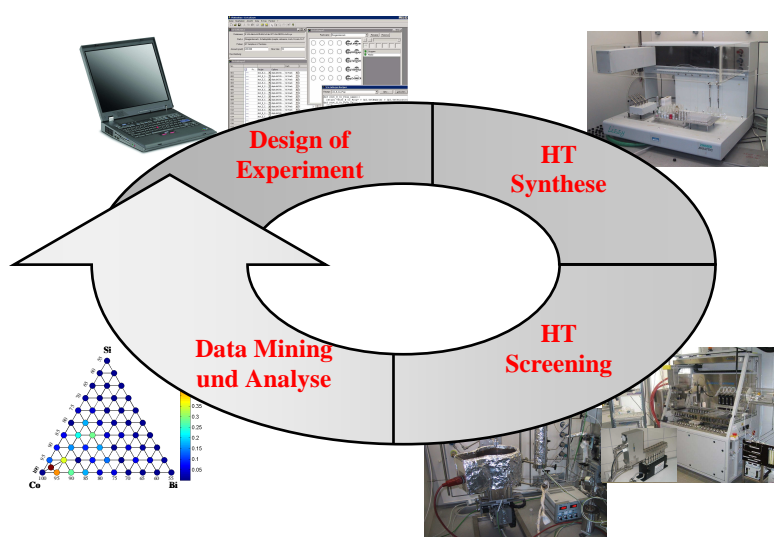


Abbildung 1: Die kombinatorische Spirale.

Im Folgenden sollen die vier Schritte der kombinatorischen Spirale, mit Bezug auf die Entwicklung neuer Katalysatoren, eingehend diskutiert und erläutert werden.

Design of Experiment (DoE)^[34]

DoE bezeichnet den Prozess der Versuchsplanung, wobei prinzipiell zwei unterschiedliche Startpunkte für eine HT-Entwicklung denkbar sind. Zum einen kann man durch Variation von bereits bekannten Katalysatoren einen so genannten „wissensbasierten Ansatz“ wählen, zum anderen kann als Startpunkt ein Screening völlig neuer, bisher für die Reaktion als katalytisch nicht aktiv identifizierter Materialien verwendet werden. Um aus möglichst wenigen Experimenten ein Maximum an Wissen zu erhalten bieten sich die Werkzeuge der statistischen Versuchsplanung an. Hierbei versucht man den Wirkzusammenhang zwischen bestimmten Einflussfaktoren, wie etwa Temperatur oder Druck, und den Zielgrößen, z.B. Umsatz und Selektivität, zu bestimmen. Auf diese Weise ist es möglich, durch intelligente Versuchsplanung Zeit und Geld zu sparen.

Häufig verwendet werden dazu Genetische Algorithmen (GA), die aus einer Klasse nicht linearer, adaptiver und häufig heuristischer Methoden zur Lösung von Optimierungs- und Suchproblemen bestehen.^[35] Diese Methoden arbeiten in Anlehnung an die Natur, wobei sie eine Populationsentwicklung nach dem evolutionären Darwinistischen Prinzip^[36] kopieren und imitieren. Weiterhin werden künstliche Neuronale Netze (artificial neural networks, ANN) verwendet. Dies sind Rechensysteme, die dem biologischen Konzept der Neuronen nachgebildet sind, und in der HT-Katalyseforschung verwendet werden können, um Beziehungen zwischen Aktivität und Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften oder Reaktionsbedingungen aufzuklären.^[37;38] Glielmo et al. nutzten z.B. eine Kombination von GA und ANN um ein Parametertuning von Dreiwegkatalysatoren durchzuführen.^[39]

HT-Synthese

Um „bottle necks“ zu umgehen, muss auch die Synthese beschleunigt werden. Grundsätzlich ist die Auswahl der Synthesetechnik stark davon abhängig, ob Bulkmaterialien oder Schichten produziert werden sollen.

Für die Herstellung von Bulkmaterialien ist der Einsatz von Robotern im HT unerlässlich. Hierfür wurden in den letzten Jahren viele kommerziell erhältliche Systeme entwickelt, wie etwa der *Chemspeed Accelerator SLT 106*, der sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten dosieren kann. Dieser fand im Zuge dieser Arbeit Anwendung. Die gängigen Katalysatorherstellungsmethoden wie Imprägnierung bzw. Incipient Wetness^[40-44], Hydrothermalsynthese^[45-47],

Templatsynthese^[48], Washcoating^[49] und Fällung^[50] können ebenso wie die Synthese mittels Sol-Gel Routen^[3;4;32] automatisiert werden. Das zuletzt genannte Verfahren wird in Kapitel 1.2. noch detailliert diskutiert, da alle Katalysatoren in dieser Arbeit über Sol-Gel Prozesse unter Zuhilfenahme eines Pipettierroboters hergestellt wurden.

Der Probendurchsatz kann deutlich erhöht werden, wenn mit so genannten „Split & Pool“ Methoden gearbeitet wird. Diese wurden erstmals von Geyson et al. für die Synthese einer Peptidbibliothek angewandt^[51]. Später wurde die Methode durch die Verwendung von RF-Chips (radio frequency chips) zusätzlich verbessert.^[52] Hierbei wird eine Gesamtheit von Probenkügelchen (Pool) chemisch modifiziert, anschließend in mehrere Fraktionen aufgetrennt (Split), abermals chemisch modifiziert, wieder vereint und der Prozess beginnt von vorne, bis die gewünschte Anzahl an Schritten durchlaufen wurde. Dass dieser Ansatz durchaus auch für die Entwicklung von imprägnierten Trägerkatalysatoren geeignet ist, zeigten Klein et al. im Jahre 2003.^[52]

Zur Produktion von katalytisch aktiven Schichten im HT sind Sputtermethoden in Verbindung mit unterschiedlichsten Maskierungstechniken^[53;54] sowie das Ink-Jet Drucken^[55;56] geeignet. Diese beiden Methoden erlauben es, die Probengröße auf den µg-Maßstab verringern, wodurch riesige Zusammensetzungsräume mit nur einer Bibliothek abgedeckt werden können.

HT-Screening

Charakterisierungsmethoden einer effizienten HTT dürfen den anderen Schritten in punkto Geschwindigkeit nicht nachstehen. Hierfür wurden neue, innovative Systeme entwickelt, die es entweder erlauben automatisiert sequenziell zu messen oder aber die parallele Testung einer Bibliothek ermöglichen.

Prinzipiell unterscheidet man je nach Probendurchsatz und Informationsgewinn eines Experiments zwischen Verfahren des Primary Screenings und Verfahren des Secondary Screenings.^[57] Bei den erstgenannten liegt der Schwerpunkt allein auf dem hohen Probendurchsatz, der fast immer durch einen Verlust an Information erkauft wird.^[58] Daher sind diese Methoden besonders für die Entdeckung völlig neuer Materialien bzw. das Auffinden von Leitsubstanzen geeignet. Unter einer Leitsubstanz versteht man hierbei eine Substanz, die als Ausgangsstoff für weitere chemische Modifikationen, wie etwa eine hochdiverse Dotierung oder eine Variation der Zusammensetzung, benutzt wird. Bei Verfahren des Secondary Screenings ist der Durchsatz geringer, was aber im Gegenzug zu einem erhöhten Informationsgehalt der Messung führt. So können neben dem Umsatz einer katalytischen Reaktion z.B. gleichzeitig

Aussagen über Selektivität oder Enantiomerenüberschuss getroffen werden.^[59] Beispiele unterschiedlicher HTT für beide Arten des Screenings werden nachfolgend erläutert.

I. Primary Screening

a) Optische Methoden

Ein Konzept, das schon früh als Werkzeug für HT-Versuche genutzt wurde, ist die Infrarotthermographie (IRT)^[11], wobei man die Tatsache ausnutzt, dass jede chemische Reaktion mit einer Enthalpieänderung verbunden ist, aus der entweder die Erwärmung oder Abkühlung der Reaktionszone folgt.^[60] Da in der Flüssigphase der Wärmeabtransport sehr schnell von statten geht, ist diese Technik weitgehend auf feststoffkatalysierte Gasphasenreaktionen beschränkt. Betrachtet man ein System mit der Infrarotkamera während einer ablaufenden Reaktion, so lässt sich die Temperaturänderung für jeden Pixel des Detektors bestimmen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Reaktionsenthalpie bei konstanten Reaktionsbedingungen ebenfalls konstant ist, kann die Temperaturänderung eines Katalysators direkt mit der Aktivität korreliert werden. Dabei wird angenommen, dass die Reaktion von allen Materialien selektiv unter Bildung des gleichen Produkts katalysiert wird. Wenn die Temperaturänderungen sehr groß sind kann man direkt aus einem IR-Bild die entsprechende Information erhalten.^[61] Sind die Temperaturunterschiede, die aufgelöst werden sollen, jedoch klein, so muss eine exakte Kalibrierung sowie eine Emissivitätskorrektur durchgeführt werden, da jedes Material eine andere Temperaturabhängigkeit seines Emissionsspektrum für IR-Strahlung besitzt. Maier et al. konnten auf diese Art Temperaturunterschiede von bis zu 0.02 K auflösen.^[62] In der Folgezeit wurde in der gleichen Gruppe eine Vielzahl von Katalysatoren für unterschiedlichste Anwendungen, wie z.B. die Methanisierung von CO^[63], die CO-Oxidation^[64] oder die katalytische Abgasreinigung^[4], entwickelt.

Neben IRT kommen als HTT auch andere optische Methoden in Frage. Einerseits kann die Aktivität eines Systems rein visuell betrachtet werden, andererseits können auch CCD-Kameras für die Quantifizierung der Reaktion genutzt werden.^[65] Hierzu kann z.B. ein System durch UV-Strahlung zum Emittieren von Fluoreszenzstrahlung angeregt werden, die anschließend leicht quantifiziert und mit einem Umsatz korreliert werden kann. Zeigt keines der Edukte oder Produkte eine Fluoreszenz, so kann diese durch Verwendung von fluoreszierenden Hilfsstoffen erzeugt werden. Reddington et al. konnten auf diese Weise neue Katalysatoren für die elektrochemische Methanol-

oxidation finden.^[66] Die bei der Reaktion entstandenen Protonen bildeten dabei mit einem inerten Zusatzstoff, dem Chromophor, der fluoreszierte.

b) Ortsaufgelöste Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS)

Eine innovative Methode stellt die automatisierte, sequenzielle Vermessung von Katalysatorbibliotheken mittels ortsaufgelöster MS, GC oder GC-MS-Kopplung dar. Dabei können die in den meisten Laboren vorhandenen Standardanalysegeräte verwendet werden. Zur Automatisierung muss lediglich eine mobile Injektoreinheit oder ein entsprechender Reaktorblock auf einem xyz-Tisch installiert werden, um so anschließend die einzelnen Reaktoren ansteuern zu können. Dieser Aufbau wurde im zweiten Teil dieser Arbeit mehrfach verwendet. Aufgrund der Simplizität und der niedrigen Investitionskosten wurde dieses leistungsstarke Verfahren schon in der zweiten Hälfte der neunziger Jahre angewendet. Ortsaufgelöste GC wurde etwa von McFarland et al.^[67] sowie Schueth et al.^[44] für die Suche nach neuen CO-Oxidationskatalysatoren genutzt. Mit ortsaufgelöster MS arbeiteten z.B. Senkan et al. für die Entdeckung neuer Dehydrierungskatalysatoren^[68], Orschel et al. um verschiedene Umsatz-Selektivitäts-Beziehungen aufzuklären^[69] oder Claus et al., die verschiedene Reaktionen sogar direkt in den einzelnen Kanälen eines Monolithen durchführten^[70]. Aufwändiger ist ein Konzept der Firma *Symyx Technologies*: Der Katalysator, der sich auf einem Wafer befindet, wird von der Rückseite mittels eines CO₂-Lasers auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt und von der Vorderseite über ein Kapillarsystem mit der Eduktgasmischung versorgt. Gleichzeitig wird über eine andere Kapillare ein Teil der Produkte zur MS-Analytik transportiert.^[67]

II. Secondary Screening

Im Secondary Screening werden meist Parallelreaktoren verwendet. In den letzten Jahren wurden ständig neue Reaktorsysteme auf den Markt gebracht, wie etwa der *Spider 16*, ein 16-fach Festbett Strömungsrohrreaktor oder der *SRP 16*, ein 16-fach Batchreaktorsystem. Beide Systeme werden von der *Amtec GmbH* produziert und vertrieben (www.amtec-chemnitz.de). In dieser Arbeit wurden die Flüssigphasenversuche mit einem *Chemspeed SLT 106* Roboter durchgeführt (www.chemspeed.com). In den modular aufgebauten Roboter können gleichzeitig mehrere Blöcke mit Mehrfachautoklaven eingebaut werden. Je nach gewünschtem Maximaldruck können so bis zu 112 Reaktoren parallel betrieben werden. Die Analytik kann offline unter Verwendung aller erdenklichen Charakterisie-

rungsmethoden oder optional auch online mittels HPLC durchgeführt werden. Hierzu verfügt das Gerät über einen 4-Nadelkopf, der die Proben entweder in entsprechende Gefäße pipettiert oder direkt in ein HPLC-Injektionsventil spritzt. Dadurch können detaillierte Informationen über eine Reaktion gewonnen werden.

Data Mining und Analyse^[71]

Häufig fallen bei der Verwendung von HTT große Datenmengen an, die anschließend elektronisch aufbereitet werden müssen, um die gewünschten Informationen zu gewinnen. Dies ist keine triviale Aufgabe und kann leicht zu irreführenden und falschen Schlussfolgerungen führen. Daher werden die Daten zur Wissensextraktion nicht selten in Datenbanken eingegeben, um sie anschließend mit den bekannten mathematischen Werkzeugen aufzuarbeiten. Hier bietet sich etwa die Hauptkomponentenanalyse (principle component analysis, PCA) an, mit deren Hilfe die abhängigen Variablen des Systems aufgefunden und als Linearkombinationen zusammengefasst werden, um letztendlich die Dimensionalität des Datensatzes zu verringern.^[72] Auch Cluster-Techniken wie hierarchisches Clustern oder k-Means-Clustern sind oft verwendete Werkzeuge. Dabei werden Gruppen von Elementen (im mathematischen Sinne), die im Versuch ähnliche Eigenschaften aufzeigten zusammengefasst. Anschließend folgen weitere Zusammenfassungen ähnlicher Gruppen in größere Gruppen und so weiter.^[73] All diese Methoden benötigen wegen der statistischen Sicherheit und aus systemimmanenten Gründen meist eine große Menge an Daten, die insbesondere mit Secondary Screening Methoden nicht immer bereitgestellt werden kann.

1.2. Das Sol-Gel Verfahren – ein vielseitiges Verfahren zur Herstellung homogener Feststoffe^[74;75]

Alle in dieser Arbeit synthetisierten Materialien wurden über Sol-Gel Verfahren hergestellt. Der große Vorteil dieser Synthesemethode besteht darin, dass alle benötigten Vorstufen als Lösungen vorgelegt werden können, die anschließend unter Zuhilfenahme von kommerziell erhältlichen Pipettierrobotern in beliebigen Verhältnissen miteinander vermischt werden können. Weiterhin können mit diesem einfachen Verfahren amorphe und poröse Festkörper von nahezu jeder erdenklichen Zusammensetzung synthetisiert werden. Am Rande soll hier erwähnt werden, dass der Sol-Gel Prozess nicht nur zur Herstellung von Bulkmaterialien, sondern auch für die Produktion von dünnen Schichten und keramischen Fasern verwendet werden kann.

Bei eingehender Betrachtung lassen sich alle Sol-Gel Prozesse in mehrere Schritte, die immer durchlaufen werden, unterteilen. Zu Beginn werden die jeweiligen Precursoren gelöst und miteinander vermischt, wobei eine Hydrolyse in Gang gesetzt wird. Diesem Schritt folgt eine Polykondensation, während der das zunächst gebildete Sol, unter welchem man eine Dispersion von kolloidalen Partikeln versteht, nach und nach zu einem Gel erstarrt. In diesem Gel hat sich nun ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet, dessen Partikel von Lösemittelmolekülen umgeben sind und diese gleichzeitig auch umschließen. Auf diese Weise entstehen durch die anschließende Trocknung, Alterung und Kalzinierung Hohlräume im Gerüst des ehemaligen Gels. Abbildung 2 zeigt ein Fließschema, das von den Ausgangsstoffen beginnend den Weg bis hin zum fertigen Material skizziert.

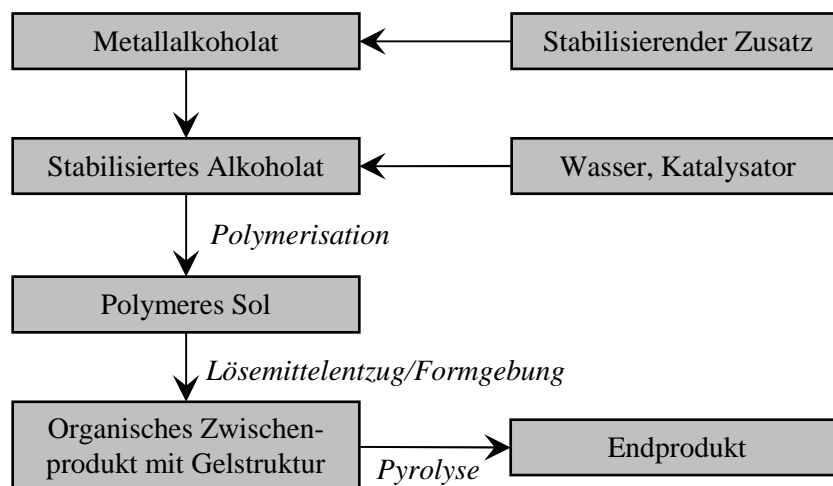


Abbildung 2: Fließschema des Sol-Gel Prozesses.^[76]

Jeder einzelne der zuvor genannten Schritte beeinflusst die Form des letztendlich gebildeten Feststoffes. So kann beispielsweise durch die Variation der Temperatur während der Gelierung oder durch die Verwendung von unterschiedlichen Lösemitteln die Porengröße beeinflusst werden. Daher ist es durch die Kontrolle der Prozessparameter möglich, ein maßgeschneidertes Material herzustellen.

Häufig reicht die Addition von geringen Mengen Wasser aus, um den Sol-Gel Prozess zu initiieren. Durch die gezielte Zugabe eines Katalysators kann die Struktur des Reaktionsproduktes jedoch zusätzlich beeinflusst werden. Sowohl die Hydrolyse als auch die Polykondensation können säure-, basen- oder fluoridkatalysiert durchgeführt werden, was zu fundamentalen Unterschieden im Reaktionsmechanismus führt. Die Basenkatalyse erweist sich nur bei der Herstellung von reinen Oxiden als anwendbar, da das Hydroxidion als katalytisches Teilchen direkt nucleophil am Metallzentrum angreift. Dies hat zur Folge, dass bei der Verwendung

unterschiedlicher Elemente immer zunächst das elektropositivere Zentrum angegriffen und hydrolysiert wird, wodurch die Mischoxidbildung unmöglich wird. In diesem Fall kann es dann zur Phasenseparierung oder zur Bildung von Kern-Schale-Partikeln kommen. Wird der Sol-Gel Prozess im Sauer durchgeführt, treten diese Probleme nicht auf, da das katalytisch wirkende Proton nicht am Zentralteilchen angreift, sondern sich elektrophil am vicinalen Sauerstoff anlagert. Hier hat die Elektronegativität des Zentralatoms einen weitaus geringeren Einfluss, was dazu führt, dass sich die Precursoren auf atomarer Ebene miteinander verknüpfen können. Somit werden echte Mischoxide gebildet. Daher ist der sauer katalysierte Sol-Gel Prozess auch die beste Methode, wenn es darum geht homogene Mischoxide herzustellen. Die Fluoridkatalyse soll hier nicht im Detail behandelt werden, weil es sich dabei eher um einen Spezialfall handelt, der nur selten verwendet wird. Abbildung 3 zeigt schematisch den sauer katalysierten Sol-Gel Prozess von Tetraethoxysilan (TEOS).

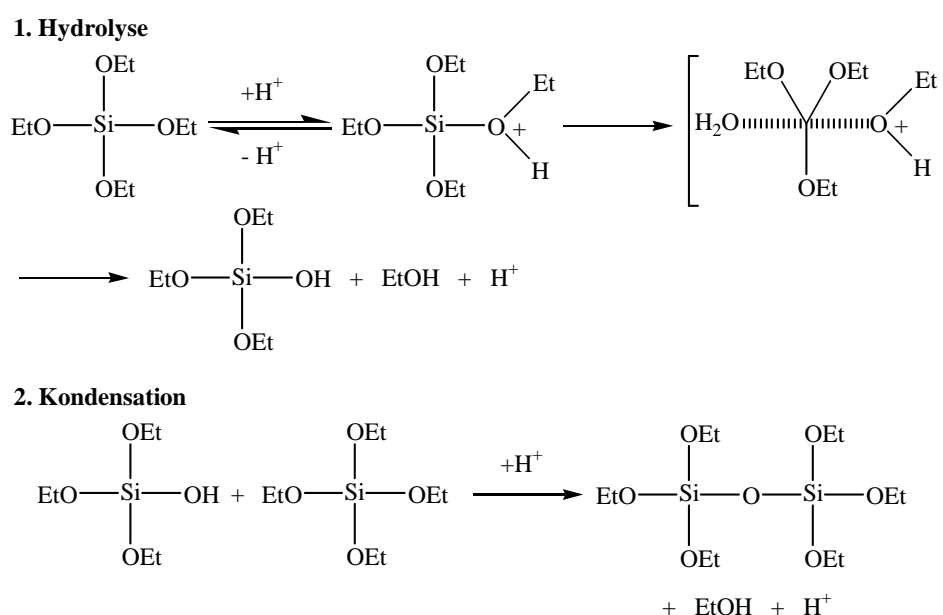


Abbildung 3: Der sauer katalysierte Sol-Gel Prozess von TEOS.^[74]

Gelegentlich muss aus Mangel an Alternativen auf sehr reaktive Precursoren zurückgegriffen werden, wie z.B. Niobpentaethoxid oder Bismuth-tri(2-ethylhexanoat). Dabei hat es sich als sinnvoll erwiesen den Precursorlösungen chelatisierende Komplexbildner zuzugeben, um eine Stabilisierung der gelösten Moleküle zu erreichen. Dadurch kann ein vorzeitiges Ausfallen der Metalle als Oxide verhindert werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde beispielsweise häufig Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon) verwendet. Prinzipiell kann jedes komplexierend wirkende Molekül zur Stabilisierung eines Sols zugegeben werden. Ein Artikel

von Hubert-Pfalzgraf gibt einen breiten Überblick über geeignete Liganden und deren Einfluss auf den nachfolgend ablaufenden Sol-Gel Prozess.^[77]

Eine modifizierte Sol-Gel Route, die bei der Synthese vieler Materialien in dieser Arbeit Anwendung fand, ist die so genannte Ethylenglycolroute. Die Methode wurde von Chen et al. zur Herstellung von dünnen Filmen entwickelt^[78] und ist ebenso gut für die Produktion von Bulkmaterialien geeignet. Vorteilhaft dabei ist, dass als Vorstufen Nitrate verwendet werden können. Diese werden in einer Mischung aus Ethylenglycol (EG) und Wasser in einem festen Verhältnis gelöst und anschließend mit einer definierten Menge HNO_3 versetzt. Zunächst wird ein Teil des EGs zu Oxalsäure oxidiert, welche nun zum einen die gelösten Metallionen komplexiert und zum anderen mit dem verbleibenden EG zu einem polymeren Esternetzwerk kondensiert, das in letzter Konsequenz zum Gel erstarrt. Gelierung, Alterung und Kalzinierung erfolgen dabei direkt im Anschluss an den Mischungsprozess im Muffelofen während eines einwöchigen Temperaturprogramms. Abbildung 4 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf des EG-Prozesses.

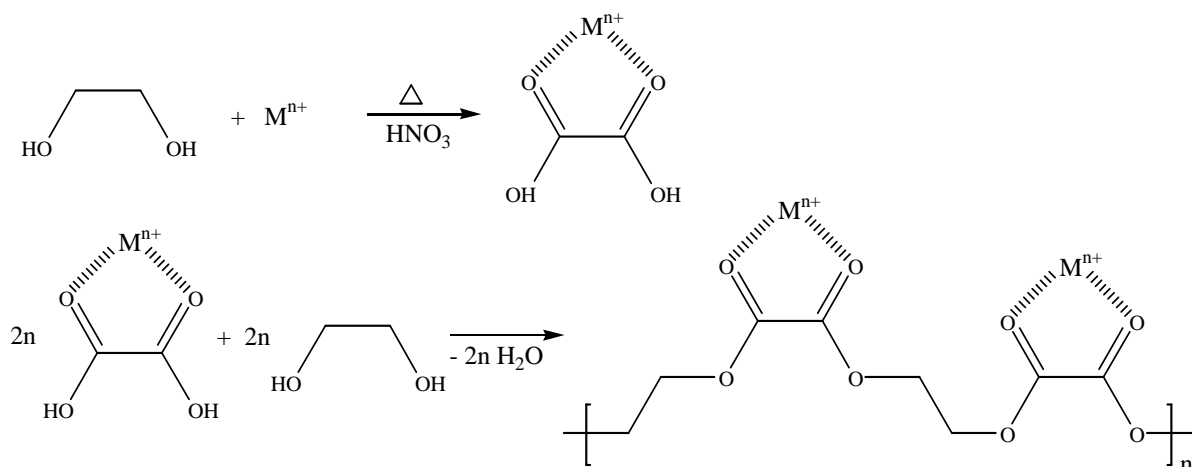


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ethylenglycol Prozesses.

Während der letzten 20 Jahre hat sich die Sol-Gel Chemie aufgrund der in diesem Kapitel ausführlich diskutierten Vorteile rasant entwickelt. Durch die Variationen einer ständig wachsenden Anzahl an Precursoren, Additiven, Lösemitteln und Katalysatoren sowie der flexiblen Gestaltung der Prozessparameter sind dem Forscher hier kaum Grenzen gesetzt. Außerdem ist der Prozess je nach Art der eingesetzten Chemikalien billig und verlangt in der Durchführung nicht nach der Anwendung von komplexen und teuren Synthesewerkzeugen, da die Ausstattung eines durchschnittlichen chemischen Labors ausreichend ist, um mit diesem Verfahren konventionell zu arbeiten. In der Literatur finden sich zahllose Publikationen in denen über Sol-Gel Prozesse Materialien mit den unterschiedlichsten Mikrostrukturen produziert werden

konnten. Als Beispiele seien hier Materialien mit uniformen Mikro-^[79] oder Mesoporen^[80], Monolithe, Fasern, Membranen und hoch geordnete, kristalline Materialien^[81] genannt. Da die Porenstruktur einen maßgeblichen Einfluss auf den Massentransport während der Reaktion besitzt, erweist sich diese Flexibilität auch in der Entwicklung von Katalysatoren als hilfreich.

1.3. Einleitung und Zielsetzung – selektive Flüssigphasenhydrierungen

Das Modellsystem zur Etablierung des *Chemspeed* Roboters als Forschungsinstrument für die HT Katalysatorentwicklungen war die Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu α,β -ungesättigten Alkoholen. Diese Reaktion ist in der Industrie von großer Bedeutung, da α,β -ungesättigte Alkohole als Synthesebausteine sowohl im Pharmazeutischen Bereich als auch in der Produktion von Feinchemikalien eine große Bedeutung besitzen. Industriell werden diese Verbindungen häufig durch Hydrolyse der entsprechenden Allylchloride mit Natronlauge oder durch katalytische Isomerisierung von Epoxiden gewonnen.^[82] Beide Verfahren stellen keinen optimalen Zugang zum gewünschten Produkt her. Beim erstgenannten wird zunächst aus einem Alken und Chlor das entsprechende Allylchlorid gebildet, wobei äquivalente Mengen HCl anfallen. Das zweite Verfahren unterliegt dem Nachteil, dass das Epoxid bisher aus Mangel an geeigneten Katalysatoren meist nicht durch direkte Oxidation des entsprechenden Alkens hergestellt werden kann. Dies hat zur Folge, dass synthetische Umwege in Kauf genommen werden müssen, wobei ebenfalls große Mengen an Neben- oder Abfallprodukten entstehen. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit ist die Reaktion eines Alkadiens mit CO und H₂ in Anwesenheit eines katalytisch aktiven Metallkomplexes.^[83] Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass auch mehrfach substituierte Substrate eingesetzt werden können, was eine erhebliche Flexibilitätssteigerung in der Anwendung dieses Syntheseweges bewirkt. Auch die Reduktion von α,β -ungesättigten Aldehyden mit stöchiometrisch eingesetzten Reagenzien, wie etwa NaBH₄, wird in der organischen Synthesechemie häufig verwendet. Aufgrund des hohen Preises solcher Reagenzien ist die Reaktion jedoch weitestgehend auf den Labormaßstab begrenzt.

Eine interessante Alternative zu den oben genannten Verfahren stellt die selektive Hydrierung der Carbonylgruppe α,β -ungesättigter Aldehyde dar, welche z.B. über Aldoladditionen oder die Cope Umlagerung leicht zugänglich sind. So hat beispielsweise die BASF AG im Jahr 2004 in Ludwigshafen eine Anlage zur Produktion von Citral im Weltmaßstab (40 000 t/a) errichtet.^[84] Wie Abbildung 5 zu entnehmen ist, wird in einem kontinuierlichen mehrstufigen Verfahren ausgehend von Isobuten und Formaldehyd mit hoher Atomökonomie und Gesamt-

ausbeute gearbeitet. Zunächst reagieren Isobuten und Formaldehyd in einer Prins-Reaktion unter Bildung von Isoprenol (**I**), welches zur Weiterverarbeitung geteilt wird. Ein Teil wird durch oxidative Dehydrierung mit einem sauerstoffreichen Gas am Silberkatalysator zu einem Gemisch aus Isoprenal (**II**) und Prenal (**III**) umgesetzt, das anschließend mit Natriumacetat zu reinem Prenal isomerisiert. Der andere Teil des Isoprenols isomerisiert an einem edelmetallhaltigen Katalysator in Anwesenheit von H_2 zu Prenol (**IV**). Prenol und Prenal bilden nun intermediär ein Acetal, wobei das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Es folgt eine Spaltung in Anwesenheit eines Katalysators zum Produkt (**VI**), das sich über eine Claisen-Umlagerung in (**VII**) umwandelt. Das bei der Spaltung freigesetzte Prenol wird dem Prozess im früheren Stadium wieder zugeführt. Nach einer Cope-Umlagerung wird schließlich das Endprodukt Citral (**VIII**) als E/Z-Gemisch erhalten.

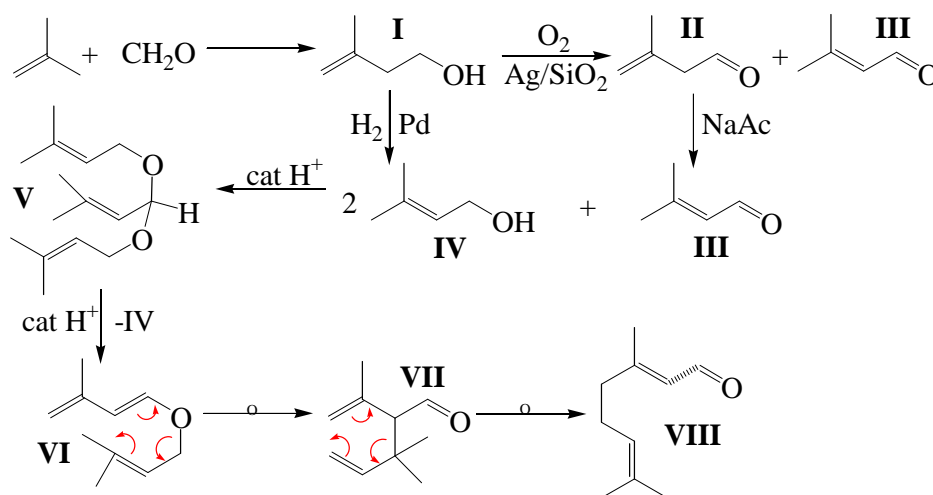


Abbildung 5: Reaktionsschema der Citralherstellung.

Diese gute Zugänglichkeit zu den ungesättigten Aldehyden macht die Suche nach selektiven Hydrierkatalysatoren zusätzlich interessant und war mit ein Grund für die Verwendung von Citral als Modellsubstanz für im Teil dieser Arbeit.

Die Herausforderung bei der Herstellung der entsprechenden ungesättigten Alkohole hat bereits eine intrinsische Ursache, deren Ursprung in der Thermodynamik liegt, da diese die Hydrierung der $C=C$ -Bindung gegenüber der $C=O$ -Bindung um etwa 35 kJ/mol favorisiert.^[85-87] Auch aus kinetischen Gründen ist die Reaktivität der $C=C$ -Gruppe bei der Hydrierung deutlich höher als die der $C=O$ -Gruppe.^[86] Vor allem die Wahl des Katalysators ist von entscheidender Bedeutung, da die aus der Literatur für ihre Hydrieraktivität bekannten Metalle sehr unterschiedlich in ihrer Selektivität sind. Einen Überblick darüber ist in Tabelle 2 gegeben.

Ungesättigter Alkohol (UOL)	Gesättigter Aldehyd (SAL)
Ru/C ^[88;89] , Os/SiO ₂ ^[90] , Co ^[91-95] , Rh-Sn/SiO ₂ ^[88] , Ir/C ^[96] , Pt/Zeolite ^[96] , Pt-Co ^[96] , Pt/TiO ₂ ^[88] , Ag/SiO ₂ ^[97] , Ag/Al ₂ O ₃ ^[97] , Ag-In ^[88] , Au ^[88;98;99]	Ru/SiO ₂ ^[90] , Ru/C ^[96] , Rh/C ^[96] , Rh/SiO ₂ ^[90] , Ir/SiO ₂ ^[90] , Ni/Al ₂ O ₃ ^[100] , Ni ^[93;96;101] , Pd/C ^[96;101] , Pd ^[96] , Pt/SiO ₂ ^[90;102] , Pt/C ^[96] , PtO ₂ ^[103] , Cu/SiO ₂ ^[104]

Tabelle 2: Übersicht über die Selektivitäten verschiedener Metalle bei der Hydrierung α,β -ungesättigten Aldehyden.

Nach Tabelle 2 lassen sich die Metalle wie in Abbildung 6 dargestellt in drei Gruppen aufteilen.

VIII b	VIII b	VIII b	I b
Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
Os	Ir	Pt	Au

Abbildung 6: Tendenzen in der Produktselektivität der Gruppe I B und VIII B Metalle (■ SAL, ■ UOL, ■ Selektivität steuerbar).

An diesem Punkt ist festzuhalten, dass allein die Metalle Cobalt, Osmium, Silber und Gold ohne Promotoren die Hydrierung zum UOL katalysieren. Bei den Metallen mit steuerbarer Selektivität ist es jedoch auch durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen, durch Hilfsmittel, wie etwa die Verwendung von formselektiven zeolithgetragerten Katalysatoren^[96] oder durch den Einsatz sterisch gehinderter Substrate möglich, das gewünschte Produkt zu erhalten. Auch das Trägermaterial hat dabei einen großen Einfluss auf die Selektivität, da SMSI-Effekte (strong metal support interactions) die Selektivität in Richtung des UOLs erhöhen können.^[105;106] Ebenfalls selektivitätserhöhend können sich die gezielte partielle Vergiftung^[107;108] oder die Addition verschiedener basischer Salze^[85], wie etwa Phosphine oder Alkalihydroxide, auswirken. Ähnliche Ergebnisse können vor allem durch die Zugabe eines zweiten Metalls zu einem hydrieraktiven Metall der Gruppe VIII B oder durch die Verwendung eines partiell reduzierbaren Trägers erreicht werden. Dabei wird die C=O-Bindung durch ein positives Zentrum, z.B. Fe ^{δ^+} , Sn ^{δ^+} oder TiO_x ^{δ^+} , aktiviert, so dass deren Adsorption gegenüber der C=C-Bindung bevorzugt ist.^[109] Abbildung 7 zeigt einen von Li et al.^[110] vorgeschlagenes Schema dieser Aktivierung am Beispiel von Zimtaldehyd. Unter Annahme eines Horiuti-Polanyi-Mechanismus^[111] für die Hydrierung kommt es zur Adsorption des ungesät-

tigten Aldehydes über die C=O- oder die C=C-Bindung. Im gezeigten Fall führt eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom der C=O-Bindung und dem positiven Zentrum, welches sich vicinal zu einem Pt-Partikel befindet, zur Favorisierung der Adsorption über die C=O-Bindung verglichen mit der Adsorption über die C=C-Bindung. Durch diese Aktivierung, die in der Literatur häufig als elektronischer Ligandeneffekt^[88] bezeichnet wird, kommt es zur stärkeren Rückbindung des hydrieraktiven Metalls mit dem leeren $\pi_{C=O}^*$ -Orbital des Aldehydes.

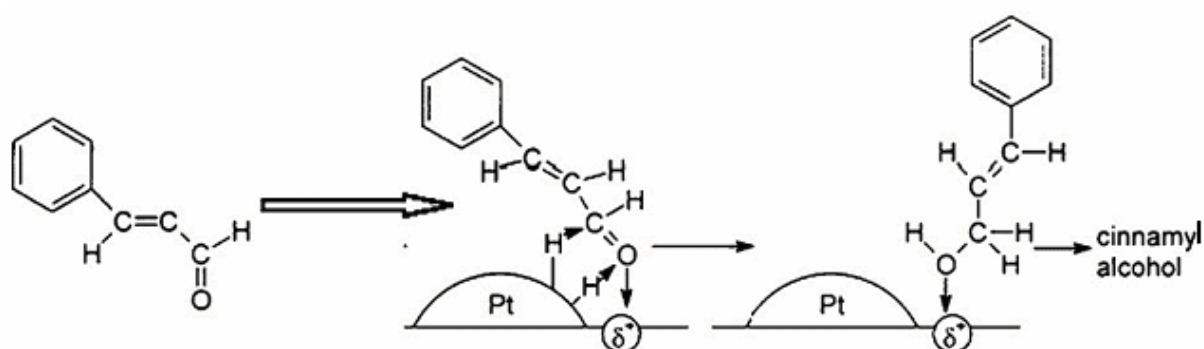


Abbildung 7: Schema der Aktivierung von Zimtaldehyd Li, Li und Zhou.^[110]

Diesen Umstand machten sich Tuley und Adams bereits 1925 zu Nutze, wobei die Autoren einen Platinoxid-Katalysator mit Eisenchlorid als Promoter verwendeten.^[112] Auch der in dieser Arbeit verwendete Referenzkatalysator, welcher aus auf Aktivkohle geträgertem Ruthenium besteht, ist mit Eisen dotiert.^[89] Dieses Material wurde 2002 von der BASF zum Einsatz in Semibatchreaktoren patentiert. Auch Zinn^[113;114] und Cobalt^[110;115] werden häufig als Promotoren zur Selektivitätserhöhung verwendet, wobei bisher mit Platin-^[113], Iridium-^[116] und Rhodiumkatalysatoren^[114] die besten Selektivitäten zum UOL von bis zu 98 % erreicht werden. Wichtig bei Verwendung der oben genannten Promotoren ist eine möglichst niedrige Temperatur bei der reduktiven Vorbehandlung des Katalysators, da auf diese Weise lediglich das Edelmetall reduziert wird und der Promoter in seiner positiven Oxidationsstufe im Material verbleibt. Nur so kann es zu der in Abbildung 7 gezeigten C=O-Aktivierung kommen.

In einer Vielzahl von Publikationen wurde der Einfluss von partiell reduzierbaren Trägern, wie Ga_2O_3 ^[117] oder TiO_x ^[116], auf die Selektivität von Gruppe VIII B Metallen untersucht, wobei teilweise zusätzlich die zuvor erwähnten Promotoren zugesetzt wurden. Dabei zeigte sich, dass der Einfluss dieser Träger ebenso groß sein kann, wie die Zugabe der zuvor genannten Promotoren.

Neben der Verwendung von Gruppe VIII B Metallen wurden auch Katalysatoren mit Silber und Gold als hydrieraktiven Metallen hergestellt. Besonders Claus et al. haben hierbei fundamentale Entwicklungsarbeit geleistet. Die Gruppe konnte zeigen, dass lediglich Silber-^[86;118;119] und Goldkatalysatoren^[120-122] in der Lage sind, Acrolein selektiv zum allylischen Alkohol umzusetzen. Dies ist bemerkenswert, da Acrolein den am schwierigsten selektiv zum allylischen Alkohol hydrierbaren α,β -ungesättigten Aldehyd darstellt.^[96] Hierbei konnte auch erstmals der positive Einfluss eines zweiten Metalls auf die Selektivität eines Goldkatalysators bei der Hydrierung funktioneller Gruppen gezeigt werden.^[122] Durch die Zugabe von Indium zu dem auf ZnO_2 geträgerten Material wurde in der Gasphasenhydrierung von Acrolein eine Selektivität von bis zu 65 % bezüglich 2-Propen-1-ol (Allylalkohol) erreicht. Ähnlich gute Ergebnisse wurden mit einem Ag-In/SiO_2 Katalysator erzielt.^[123]

Allein die Verwendung eines hochselektiven Katalysators führt nicht zwangsläufig zu einer guten Ausbeute an UOL, da sich das Produkt unter Isomerisierung zum SAL umlagern kann.^[124;125] Wie in Abbildung 8 dargestellt, beobachteten Nishimura und Hama^[126] bei der Hydrierung von Benzylalkohol (**I**) zu Cyclohexanmethanol (**IV**) mit rhodiumhaltigen Katalysatoren das Auftreten von großen Mengen an Cyclohexancarbaldehyd (**III**), welcher durch die Isomerisierung des intermediär gebildeten 1-Cyclohexenmethanols (**II**) entstand. Dieser Aldehyd führte zu einer Vergiftung des Katalysators, wodurch die Reaktion zum Stillstand kam. Verwendeten die Wissenschaftler hingegen einen reinen Platinkatalysator, so wurden nur sehr kleine Mengen an Isomerisierungsprodukt gebildet und die Hydrierung verlief glatt zum gewünschten Produkt.

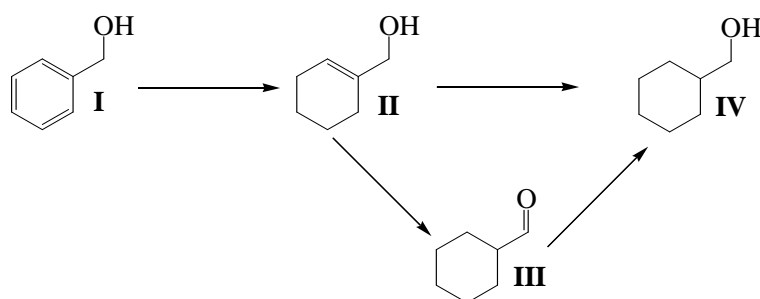


Abbildung 8: Reaktionsschema der Hydrierung von Cyclohexanmethanol.

Auch andere Isomerisierungen, als die diskutierte Umlagerung des ungesättigten Alkohols zum gesättigten Aldehyd, können die Ausbeuten von Selektivhydrierungen reduzieren. Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten Substrats Citral wurden gelegentlich Spuren von Iso-

geraniol im Produktgemisch gefunden. Wie in Abbildung 9 gezeigt ist, lagert sich dabei der α,β -ungesättigte Alkohol unter Doppelbindungsmigration zum β,γ -ungesättigten Alkohol um.

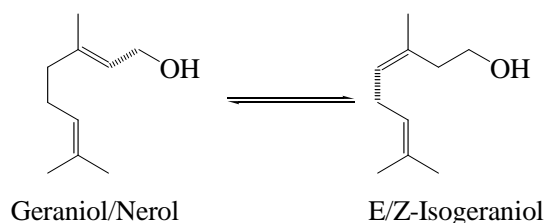


Abbildung 9: Isomerisierung von Geraniol/Nerol zu E/Z-Isogeraniol.

Dieses Nebenprodukt wurde jedoch nur in Spuren gefunden und hatte insgesamt kaum einen Einfluss auf die Selektivität.

Neben Produktverlusten durch Isomerisierungen kommt es bei Selektivhydrierungen von mehrfach ungesättigten Verbindungen auch immer durch Folgereaktionen zu Ausbeuteverringernungen. Auch wenn ein Katalysator hochaktiv ist und über den gewünschten Reaktionsweg zum UOL führt, ist damit allein also noch keine hohe Ausbeute garantiert, da dieser in der Folge durch sukzessive Weiterhydrierung in den gesättigten Alkohol umgewandelt wird. Problematisch hierbei ist vor allem der Umstand, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung des Edukts deutlich langsamer ist, als die der Hydrierung des Produkts. Singh und Vannice fanden z.B. unter Verwendung eines Pt/SiO₂ Katalysators eine 10 mal höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrierung von Citral verglichen mit der Hydrierung des dabei entstehenden ungesättigten Alkohols Geraniol.^[127] Hier gilt es also durch geschickte Reaktionsführung, wie etwa den Einsatz von Semibatchreaktoren^[89] oder die Verwendung von Formselektiven Katalysatoren^[96], die Reaktion vorzeitig zu stoppen.

Da sich die Selektivität eines Materials im Batchversuch mit dem Umsatz ändert, ist es in der Literatur üblich, von Selektivitäten bei einem bestimmten Umsatz zu sprechen, wenn es darum geht, verschiedene Katalysatoren miteinander zu vergleichen. Meist wird die Selektivität bei einem Umsatz von 30 % angegeben (S₃₀). Analog verwendet man dann die Zeit nach der 30 % Umsatz erreicht wurde (t₃₀), um Aktivitäten vergleichen zu können.

Außer dem Katalysator kommt auch dem eingesetzten Substrat eine Schlüsselrolle zu, wenn es um die Selektivitätsbetrachtung geht. Befindet sich ein sterisch anspruchsvoller Substituent an oder in unmittelbarer Nachbarschaft der C=C-Bindung, so kann die Selektivität zugunsten des UOL verschoben werden. Ando et. al.^[128] erhielten beispielsweise unter Verwendung eines auf Al₂O₃ geträgerten Cobaltkatalysators eine Selektivität zum UOL von 99 % bei der Hydrierung von Zimtaldehyd. Verwendeten die Autoren ohne Änderung der Reaktionsbedin-

gungen stattdessen Acrolein, so sank die Selektivität auf 7 % ab. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Marinelli et al., die an einem Platinkatalysator einen Selektivitätsanstieg in der Reihe Acrolein < Crotonaldehyd < 3-Methylcrotonaldehyd beobachten konnten.^[87]

Da in dieser Arbeit edelmetallfreie Materialien entwickelt werden sollten, fiel die Wahl auf Cobalt als Matricelement. Bei eingehender Betrachtung der Fachliteratur kommt man zu folgender Abstufung der Hydrieraktivitäten von den Gruppe VIII Metallen: Pd > Pt > Ir > Os > Ru > Rh > Ni > Co.^[90] Die sehr geringe Aktivität von Cobalt mag mitunter ein Grund sein, warum das Metall für diese Aufgabe bisher in der Forschung nur ein geringes Interesse geweckt hat. Mehreren tausend Veröffentlichungen im Bereich der Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit allen anderen der in Tabelle 2 angeführten Metalle, stehen nur einige wenige entgegen, die sich mit Cobalt als einzig aktiver Komponente beschäftigen. Als Dotierstoff für andere Edelmetalle hat Cobalt schon früher Aufmerksamkeit erregt^[96]. So findet man in der Literatur häufig Veröffentlichungen in denen CoNi-, CoNiB- oder PtCo-Legierungen als Katalysatoren verwendet werden.^[110;115;129;130] Die erste Veröffentlichung bei der auf SiO₂ geträgertes Cobalt ohne weitere Zusätze verwendet wurde ist ein US-Patent aus den späten vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts.^[95] Danach verschwindet dieser Ansatz für lange Zeit aus der Fachliteratur. In den letzten Jahren wuchs jedoch das Interesse an Katalysatoren, deren Aktivkomponente dieses Metall darstellt^[92;93;128;131], wobei Cobalt zumeist ohne weitere Dotierung auf SiO₂, Al₂O₃ oder TiO₂ geträgert wurde. Der Fokus der Arbeiten lag auf der Optimierung der Beladung unterschiedlicher Träger und der dabei erhaltenen Phasen. Eine systematische und vollständige Untersuchung des Einflusses der Zugabe von weiteren Elementen wurde bisher noch nicht durchgeführt. Diese Tatsache stellte einen wesentlichen Anreiz zur Anfertigung dieser Arbeit dar.

Als Modellsubstanz wurde aus mehreren Gründen das Molekül Citral (3,7-Dimethyl-2,6-octadienal) gewählt. Zum einen enthält die Verbindung neben der Funktionalität des α,β -ungesättigten Aldehydes noch eine weitere isolierte Doppelbindung, was vorteilhaft war, da somit parallel zur Untersuchung der gewünschten Reaktion zusätzlich die Selektivität bezüglich dieser funktionellen Gruppe untersucht werden konnte. Abbildung 10 zeigt das vollständige Reaktionsschema der Citralhydrierung, wobei anzumerken ist, dass kommerziell erhältliches Citral fast immer als E-Z-Gemisch vorliegt. Dies stellt für die Reaktion prinzipiell kein Problem dar, hat jedoch Konsequenzen für die GC-Analytik, die zur Untersuchung der Reaktion genutzt wurde, da für gewöhnlich Wachssäulen Anwendung finden, welche sowohl das Edukt als auch das gewünschte Produkt in die beiden Isomere auftrennen.

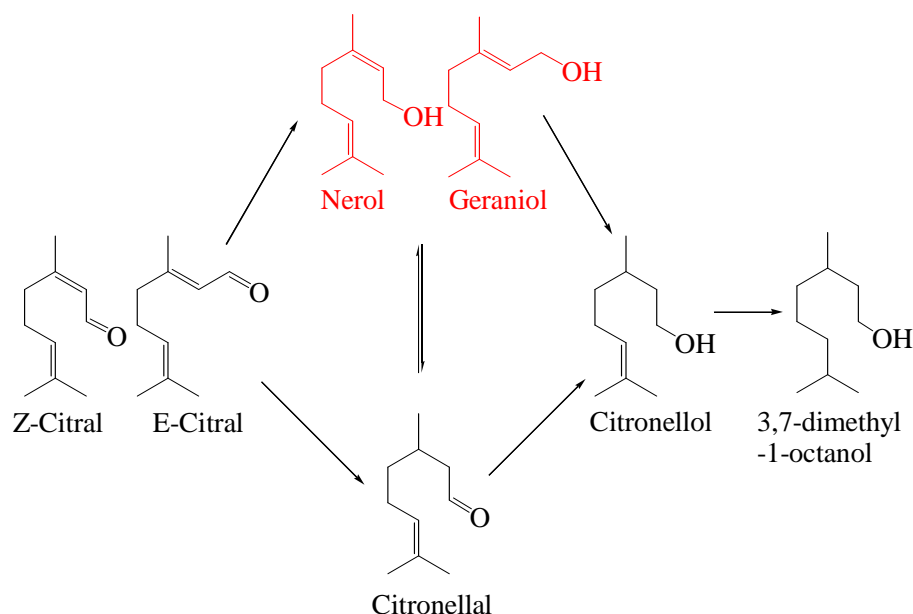


Abbildung 10: Reaktionsschema der Citralhydrierung.

Weiterhin erlaubt der hohe Siedepunkt des Moleküls von 220 °C auch Flüssigphasenreaktionen bei höheren Temperaturen. Schließlich prädestinieren Ungiftigkeit, gute Verfügbarkeit und ein geringer Preis die Substanz als Testmolekül.

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Suche nach neuen, edelmetallfreien und Cobaltbasierten Katalysatoren zur selektiven Flüssigphasenhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu α,β -ungesättigten Alkoholen unter Etablierung des *Chemspeed* Roboters als Screeninggerät für heterogene Katalysatoren. Dabei lag die Herausforderung darin, dass der Roboter nicht speziell für diese Anwendung konzipiert wurde, wobei die hohen Reaktionsdrücke von 80 bar ein zusätzliches Problem, das später noch ausgiebig diskutiert werden wird, darstellten.

Die Katalysatorsynthese wurde unter Zuhilfenahme eines Pipettierroboters mittels Sol-Gel Prozessen realisiert. Für die Flüssigphasenhydrierungen wurde ein *Chemspeed SLT 106* Roboter verwendet in den modular bis zu sieben 16-fach Hydrierblöcke eingebaut werden können. Zur Anfertigung dieser Arbeit standen drei solche Blöcke zur Verfügung, was insgesamt zu einer Anzahl von 48 parallelen Reaktoren führte. Die Probenanalyse erfolgte offline unter Verwendung eines GCs mit automatischem Probenaufgeber.

Ausgangspunkt der Versuche war einerseits die hochdiverse Dotierung von reinem Cobalt und andererseits die Optimierung der Systeme Cobalt-Silicium und Cobalt-Zirkon. Silicium und Zirkon zeigten bereits in einer vorhergehenden Arbeit, die sich mit der Gasphasenhydrierung von Cyclohexen beschäftigte, einen positiven Effekt auf die Aktivität der dort eingesetzten Cobaltkatalysatoren.^[132] Somit wurde eine Kombination aus einem rein empirischen und ei-

nem wissenschaftlichen Ansatz gewählt. Die Materialien, die im ersten Screening viel versprechende Ergebnisse lieferten, wurden anschließend konventionell im Batchreaktor getestet.

1.4. Einleitung und Zielsetzung – Decarboxylierungen

Für die Entwicklung und Testung eines günstigen HT-Reaktorsystems zur Untersuchung von heterogenen Katalysatoren für Flüssigphasenreaktionen wurde als Modellreaktion die oxidative Decarboxylierung von Carbonsäuren gewählt. Die Untersuchung dieser Reaktion stellte eine besondere Herausforderung dar, da bisher nur homogene Katalysatoren bekannt sind. Die Anforderungen an das System waren die Realisierung von Temperaturen bis 200 °C bei gleichzeitigem Rühren und Rückfließen des Lösemittels. Parallel zu dieser Entwicklung in der Flüssigphase wurde in der Gasphase die Bildung von Aceton aus Essigsäure untersucht, wobei mit ortsäufgelöster Gaschromatographie gearbeitet wurde.

1.4.1. Flüssigphasendecarboxylierungen

Nahezu alle Decarboxylierungen in der organischen Synthese, mit Ausnahme der rein thermischen Reaktionen, stellen stöchiometrische Reaktionen dar. So werden etwa in der Hunsdiecker Reaktion Silbersalze von Carbonsäuren unter Einwirkung von Brom unter CO_2 - und AgBr -Bildung gespalten. Das Carboxylat wird dabei in die entsprechende bromierte organische Verbindung umgewandelt.^[82] Auch die Bildung von Carbonsäureperestern mit anschließender Zersetzung kann zur Decarboxylierung verwendet werden.^[82] Bei der so genannten Ein-Elektronen-Oxidation von Carboxylat-Ionen entstehen Carboxylradikale, die in der üblichen Weise decarboxylieren können. Dazu werden starke Oxidantien wie Mangan(III), Silber(II), Cer(IV) oder Blei(IV) benutzt.^[133] Auch die Kolbe Elektrolyse bei der Carboxylate durch anodische Oxidation umgesetzt werden, sollte in dieser Reihe nicht fehlen.^[134] Je nach Stromdichte und Art der Elektroden werden dabei unterschiedliche Produkte gebildet.

Eine weitere, schon früh bekannte Methode, besteht darin die entsprechende Säure mit Basen (NaOH, Anilin) oder Metallsalzen (z.B. Mn^{2+} oder Mg^{2+} Verbindungen) auf hohe Temperaturen bis zu 350 °C zu erhitzen, was jedoch außer im Falle von Essigsäure selten zu befriedigenden Ausbeuten führt.^[135] Später wurden auf diesem Wege häufig aus Fettsäuren die entsprechenden symmetrischen Ketone erzeugt.^[136] Die für organische Umsetzungen sehr hohen Temperaturen erlauben es nicht, diese Reaktionen in der alltäglichen Synthese einzusetzen, da die meisten Substrate unter diesen Bedingungen zerstört werden. March berichtete, dass bei aromatischen Carbonsäuren die mehrere elektronenziehende Substituenten besitzen, eine Decarboxylierung schon bei weitaus geringeren Temperaturen ablaufen kann.^[137] Der Grund

hierfür liegt in einer elektronischen Stabilisierung des intermediär gebildeten Phenylanions durch die Substituenten. Als Katalysatoren eignen sich hierfür vor allem Kupfer oder Kupfersalze in Verbindung mit Chinolin als Komplexbildner. Auch von der erfolgreichen Verwendung von Silbersalzen wird in der Fachliteratur berichtet.^[138;139] Tanaka et al. entwickelten ein Verfahren, bei dem eine Heck-Kupplung mit substituierten aromatischen Carbonsäuren unter Zugabe von 2 Aliquoten Silber(I)carbonat als Base und Kooxidant durchgeführt wird. Da der Prozess bezogen auf Silber nicht katalytisch abläuft, lohnt sich die Anwendung in größerem Maßstab aus wirtschaftlichen Gründen jedoch nicht.

Häufig werden bei der Verwendung von Silber mehrere Aliquote eines starken Oxidationsmittel, wie z.B. Peroxydisulfat, zugesetzt, welche Silber(I) zu Silber(II), dem eigentlich aktiven Teilchen, umsetzen.^[140] Auch Wolframkomplexe wurden in der Vergangenheit benutzt um katalytische Decarboxylierungen durchzuführen.^[141;142]

Toussaint et al. schlugen erstmals 1984 einen Reaktionsmechanismus für die Decarboxylierung mit Kupfer(I) vor.^[143] Eine interessante Weiterentwicklung dieses Systems führten Goossen et al.^[144-146] durch. Die Gruppe verwendete Kupfer-Komplexe in katalytischen Mengen, um aromatische Carbonsäuren, die in Ortho- oder Paraposition einen Substituenten mit -I-Effekt (elektronenziehende Wirkung) besaßen, zu decarboxylieren und nutzte diese anschließend in situ zur Durchführung von Kreuzkupplungen. Abbildung 11 zeigt das Schema einer solchen Reaktion, bei der die Synthese zur Bildung von Biarylen führte.

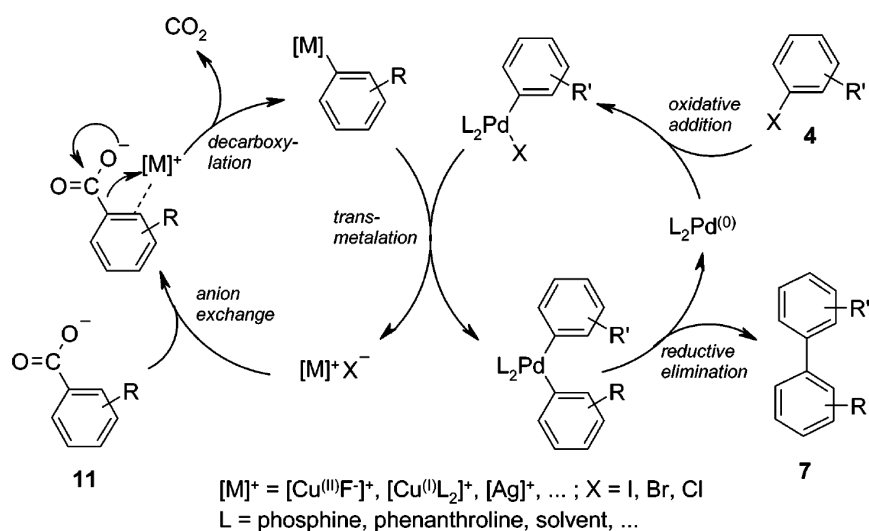


Abbildung 11: Reaktionsmechanismus der decarboxylativen Biarylsynthese nach Goossen et al.^[144]

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Palette an Substraten für Kreuzkupplungen erweitert wird, wobei nicht wie üblich erst synthetisch aufwändig eine Abgangsgruppe, wie

etwa ein Halogenid, eingeführt werden muss. Dies ist somit sowohl ökologisch als auch ökonomisch ein Schritt nach vorne.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Decarboxylierung in der organischen Synthesechemie bisher aufgrund ihrer nur begrenzten Anwendbarkeit eine eher selten verwendete Transformation darstellt. Dies liegt vor allem daran, dass bisher keine geeigneten Katalysatoren gefunden wurden, die auch unsubstituierte aromatische oder sogar aliphatische Carbonsäuren in vernünftiger Ausbeute decarboxylieren. Daher bestand das Ziel dieser Arbeit darin, verschiedene Metalle auf ihre Aktivität bezüglich der Flüssigphasendecarboxylierung zu screenen. Einerseits wurde dabei von den bekannten aktiven Metallen Kupfer, Silber und Molybdän aus gestartet und andererseits wurde ein hochdiverser Ansatz verfolgt. Aufgrund von Problemen, die während der praktischen Arbeit auftraten und später noch ausgiebig diskutiert werden, wurde parallel zu den Flüssigphasendecarboxylierungen zusätzlich auch in der Gasphase gearbeitet.

1.4.2. Gasphasendecarboxylierungen

Die der heterogenen katalysierten oxidativen Gasphasendecarboxylierung zugrunde liegende Reaktion ist bereits seit den 1850er Jahren bekannt und wurde bis in die erste Hälfte des 20. Jahrhundert verwendet, um Aceton aus Magnesiumacetat herzustellen.^[147] In der Gasphase lassen sich diese Umsetzungen direkt im Festbettreaktor realisieren. Dazu wird der als Feststoff vorliegende Katalysator mit einem Gas überströmt, das sich aus einem Inertgas und der jeweiligen Carbonsäure zusammensetzt. Intermediär bildet sich dabei ein Metallacetat, welches nachfolgend unter Abspaltung von CO₂ und Wasser ein Keton als Produkt freisetzt. Abbildung 12 ist die allgemeine Reaktionsgleichung für eine solche Umsetzung mit einem zweiwertigen Metall gezeigt.

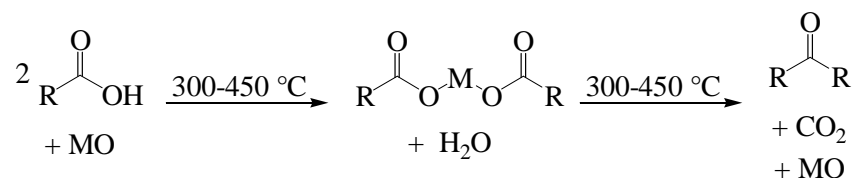


Abbildung 12: Allgemeine Reaktionsgleichung der oxidativen Carbonsäurekupplung.

Trotz der frühen Kenntnis dieser Reaktion herrscht in der Fachliteratur bis in die heutige Zeit ein lebhafter Streit über den ablaufenden Reaktionsmechanismus.^[148] Bei näherem Studium der zahllosen Publikationen in diesem Bereich, wird schnell deutlich, dass sich vor allem Me-

talloxide für die Katalysierung dieser Reaktion eignen, weil vermutlich Oberflächen-sauerstoffatome bei der Umsetzung eine entscheidende Rolle spielen.^[149] Tabelle 3 ist einem Mikroreview von M. Renz entnommen und gibt einen Überblick über viel verwendete Metalloxide, wobei zusätzlich Prozessparameter und Umsätze angeführt sind.

Katalysator	T [°C]	WHSV ^[a] [h ⁻¹]	Wasser ^[b] [wt.-%]	Umsatz [%]	Quelle
CeO ₂ (20 wt.-%) auf Al ₂ O ₃	325	2,1		93	[150]
MnO ₂ (20 wt.-%) auf Al ₂ O ₃	325	2,1		95	[150]
ZrO ₂	350	0,6		98	[151]
Li ₂ O (2 wt.-%) auf TiO ₂	360	0,48	10	95	[152]
Na ₂ O (2 wt.-%) auf TiO ₂	360	0,59	12	99	[152]
K ₂ O (2 wt.-%) auf TiO ₂	360	0,50	12	99	[152]
Rb ₂ O (2 wt.-%) auf TiO ₂	360	0,59	12	98	[152]
Cs ₂ O (2 wt.-%) auf TiO ₂	360	0,48	10	97	[152]

[a]: weight hourly space velocity [b]: dem Feedgas zugesetzte Wassermenge

Tabelle 3: Umsetzung von Propionsäure zu 3-Pentanon durch oxidative Decarboxylierung.^[149]

Die in Tabelle 3 aufgeführten Alkalimetalle wurden allesamt auf TiO₂ geträgert, welches häufig selbst als aktives Material Anwendung findet.^[153] Weiterhin gibt es zahlreiche Arbeiten, in denen Calcium- oder Magnesiumoxide benutzt wurden, um Decarboxylierungen zu katalysieren.^[149;154;155] Trotz dieser Vielzahl an Katalysatoren ist fast immer eine Reaktionstemperatur von mindestens 300 °C vonnöten, um eine Umsetzung der Carbonsäure zu initiieren. Daher bestand das Ziel der Gasphasendecarboxylierungen in dieser Arbeit darin, Materialien zu finden, die schon bei geringeren Temperaturen aktiv sind, um diese Reaktion für Verbindungen zugänglich zu machen, die unter den derzeitigen Bedingungen zerstört werden. Das erste Screening umfasste auch in diesem Fall eine Mischung aus einem wissenschaftsbasiertem und einem hochdiverssem Ansatz.

1.5. Nomenklatur der hergestellten Katalysatoren

Alle in dieser Arbeit synthetisierten oxidischen Materialien werden nach einer vereinfachten Schreibweise in der Form A_xB_yC_z dargestellt. Hierbei stehen die Variablen A, B und C für das jeweilige Metall und durch die Indices x, y und z wird das Verhältnis der Elemente in mol% angegeben. So besteht etwa das Material Co₉₃Zr₅Mo₂ aus 93 mol% Cobalt, 5 mol% Zirkon und 2 mol% Molybdän. Aus Gründen der Simplifizierung wird im Nachfolgenden der Sauerstoffgehalt der Proben in den Formeln nicht angegeben. Weiterhin muss darauf hingewiesen werden, dass die Verbindung Co₁₀₀ aus 100 % CoO_x besteht, was nicht mit der Kristallitorientierung Co[100] verwechselt werden sollte.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Ergebnisse und Diskussion – selektive Flüssigphasenhydrierungen

2.1.1. Entwicklung eines HT-Arbeitsablaufes für die Flüssigphasenhydrierung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Entwicklung eines verlässlichen und reproduzierbaren HT-Arbeitsablaufes für die Flüssigphasenhydrierung, der möglichst den in Kapitel 1.1.2 formulierten Ansprüchen genügen sollte. Dieser ist in Abbildung 13 als Fließschema dargestellt.

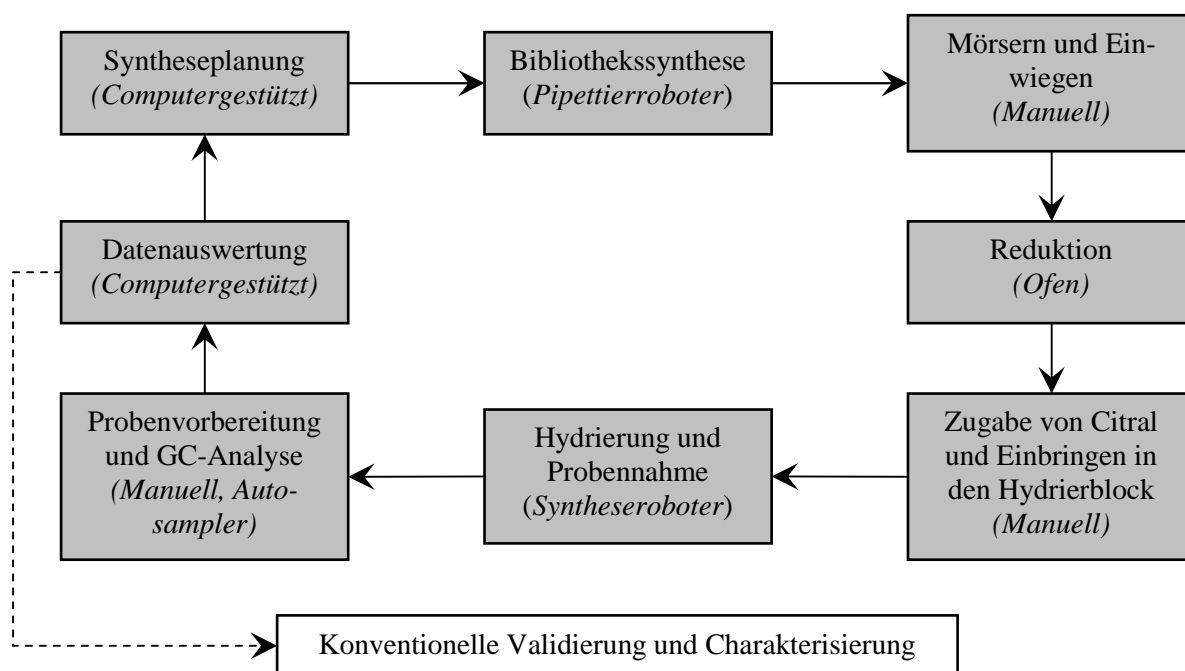


Abbildung 13: HT-Arbeitsablauf der Flüssigphasenhydrierungen.

Die einzelnen Schritte dieses Fließschemas werden im Folgenden diskutiert:

➤ Syntheseplanung

Die Planung der Synthesen wurde mit Hilfe der Software *Plattenbau* realisiert, welche im Rahmen einer Promotion in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde.^[156] Da die Materialsynthese nach einem festen Rezept für jede Bibliothek erfolgte, musste dieses zunächst in der Programmiersprache *Python* erstellt werden und dann in *Plattenbau* importiert werden. Weiterhin mussten Parameter wie etwa Geometrie der Roboterracks, Standorte der Ursprungs- und Zielgefäße der Synthese, Konzentration der eingesetzten Reagenzien, gewünschte Zusammensetzung der Proben usw. definiert werden. Anschließend erstellte das

Programm Pipettierlisten, die mittels der Robotersoftware *Zinsser Redi* eingelesen und verarbeitet werden konnten.

➤ Bibliothekssynthese

Zur Durchführung einer Synthese wurden die benötigten Precursorlösungen hergestellt und auf der Arbeitsfläche des Pipettierroboters an den zuvor definierten Positionen platziert. Als Synthesegefäße wurden 1,5 mL GC-Gläschen aus Glas in Racks zu je 50 Stück verwendet. Die Gelierung und Alterung erfolgte je nach Synthesemethode im Abzug, Trockenschrank oder Ofen. Anschließend wurden die Proben im Ofen kalziniert.

➤ Mörsern und Einwiegen

Die erhaltenen Oxide wurden direkt in den GC-Gläschen mit einem Glasstab gemörsert und in Reagenzgläser, die als passende Einsätze für die Reaktorblöcke des Roboters verwendet wurden, eingewogen. Beide Schritte erfolgten manuell.

➤ Reduktion

Die Katalysatoren wurden im *Linn* Ofen im Wasserstoffstrom bei 300 °C reduziert. Während des Abkühlens wurde der Ofen mit Inertgas gespült. Bei Erreichen der Raumtemperatur wurden die Reagenzgläser mit den reduzierten Katalysatoren im Stickstoffstrom mit Gummistopfen verschlossen, um Luftkontakt der pyrophoren Materialien zu verhindern.

➤ Citralzugabe und Einbringen in den Hydrierblock

In jedes Gläschen wurde die entsprechende Menge einer Citral-Decan-Mischung zugegeben. Die Glaseinsätze wurden in den Hydrierblöcken versenkt und diese auf der Arbeitsplattform des *Chemspeed* Roboters montiert. Abbildung 14 zeigt den Roboter und einen der drei verwendeten Druckblöcke.

➤ Hydrierung und Probennahme

Nach dem Einbauen der Reaktorblöcke lief eine zuvor mit der Robotersoftware erstellte Routine ab. Zunächst wurden die Blockfunktionen überprüft, woraufhin diese eine Minute lang mit Argon gespült wurden, gefolgt vom Bedrucken mit H₂, bei gleichzeitig einsetzender Temperierung der Reaktoren. Zu diesem Zweck verfügt der Roboter über ein Kälte-Wärme-Umwälzthermostat, der eine permanente Zirkulation von temperiertem Öl durch die Doppelmäntel der Reaktoren gewährleistet. Um eine Durchmischung während der Reaktion zu garantieren, wurden die Unterteile der Blöcke auf einem Orbitalschüttler fixiert, der sich mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegte. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurden die Reaktoren entspannt und der Roboter pipettierte die gewünschte Probenmenge in die jeweiligen Probengläschen.

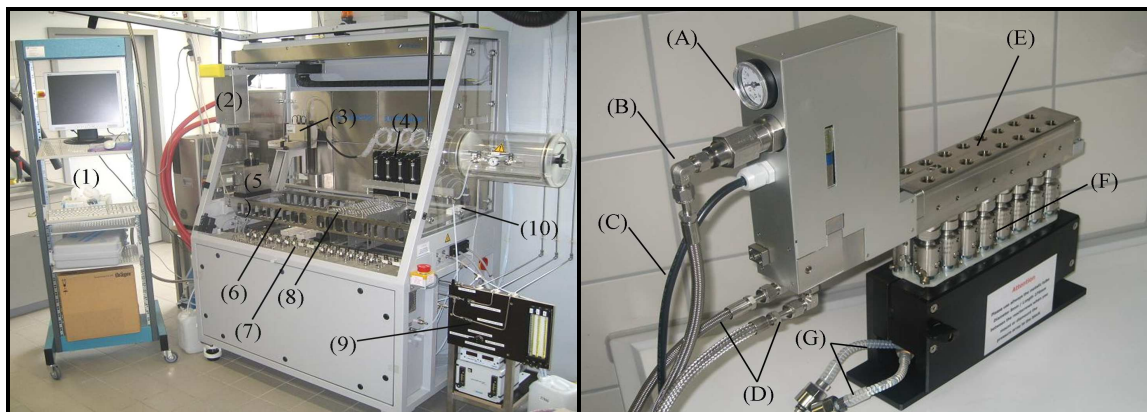


Abbildung 14: *Chemspeed SLT 106* und ein einzelner Druckblock (Die Komponenten sind (1): PC, (2): Roboterarm, (3): Viernadelkopf, (4): Spritzen, (5): Feststoffdosiereinheit, (6): Plattform zur Installation der Reaktionsblöcke, (7): Modulplatte mit Gas-, elektrischen und Steueranschlüssen, (8): Rack Halter, (9): Gasverteilung, (10): Waschstation, (A): Manometer, (B): Zuleitung zur Berstscheibe, (C): Stromzuleitung und Steuerkabel, (D): Ab- und Zuleitung für Gase, (E) Reaktoröffnungen, (F): Bewegliche Verbindung mit den einzelnen Reaktoren, (G): Ölverbindungsanschlüsse für die Temperierung).

➤ Probenvorbereitung und GC-Analyse

Die Analyse der Proben erfolgte offline mittels GC-FID, der mit einem 96-fach automatischem Probenaufgeber ausgestattet war. Hierfür wurde ein Aliquot der vom Roboter gezogenen Proben manuell mit einer Multipipette verdünnt und anschließend vollautomatisch vermessen.

➤ Datenauswertung

Die Auswertung und Visualisierung des Secondary Screening erfolgte mit *Excel*, *Origin* und *Matlab*. Für die Katalysatorentwicklung wurde ein evolutionäres Auswahlverfahren verwendet, bei welchem die jeweils besten Materialien einer Generation durch Zusammensetzungsvariation und Dotierung sukzessive optimiert wurden.

Trotz zweier manueller Schritte, die nicht zu einem „bottle neck“ bezüglich der Durchführungszeit führten, erlaubte der erarbeitete Arbeitsablauf eine schnelle und flexible Forschung.

2.1.2. Stolpersteine auf dem Weg zur Etablierung des Chemspeed Roboters als Werkzeug für das HT-Screening

Wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde, ist der verwendete *Chemspeed* Roboter nicht explizit für die in dieser Arbeit angestrebte Verwendung konzipiert worden, sondern bietet vielfältige Optionen zur Durchführung von Versuchen mit den verschiedensten Problemstellungen. Dem Nutzer stehen prinzipiell alle Basisfunktionen der präparativen Laborarbeit zur Verfügung. Das modular aufgebaute System bietet z.B. die Möglichkeit Reaktionen unter Rückfluss zu kochen, Reaktionsmischungen zu filtrieren oder Feststoffe und Flüssigkeiten zu dosieren. Druckversuche können in Druckblöcken, die es für drei verschiedene Druckbereiche gibt, durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurden Druckblöcke für mittlere Drücke bis maximal 90 bar verwendet.

Als die ersten Testläufe mit den Druckblöcken evaluiert wurden, fiel auf, dass nach jedem Test große Mengen an Reaktionsmischung verschwunden waren. Es stellte sich heraus, dass die Volumenverringerung durch zu schnelles Ablassen des Druckes beim Entspannen der Blöcke verursacht wurde. Dazu verwendet das Gerät eine konzertierte Schaltung von zwei Ventilen, die in Abbildung 15 schematisch dargestellt ist.

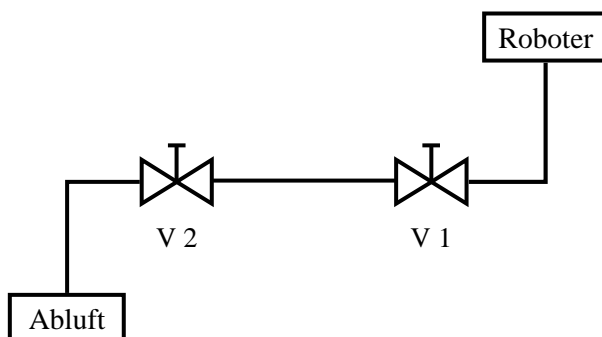


Abbildung 15: Ventilschaltung des *Chemspeed*-Roboters zur Entspannung der Reaktoren.

Das Todvolumen zwischen Ventil 1 (V 1) und Ventil 2 (V 2) wird durch kurzes Öffnen von V 1 gefüllt. Nachdem V 1 wieder geschlossen ist, wird V 2 geöffnet und der Innendruck des Zwischenraumes entspannt sich in Richtung Abluft. Diese einfache Schaltung hat zur Folge, dass bei einem Arbeitsdruck von 80 bar beim Durchlaufen des ersten Entspannungszyklus ein Druckverlust von mehr als 20 bar innerhalb von Sekunden zu verzeichnen ist. Dabei reißt das schnell entweichende Gas Reaktionsflüssigkeit mit sich und daher war die Benutzung des Systems ohne Modifikationen unmöglich. Nahe liegend wären eine Verringerung des Todvolumens oder eine Erhöhung der Ventilschaltgeschwindigkeiten gewesen. Da diese beiden Optionen nicht ohne weiteres realisierbar waren, musste eine andere Lösung gesucht werden.

Schließlich wurde zwischen Roboter und V 1 ein Drosselventil in das Gasablasssystem jedes Blockes implementiert, wodurch das Abfallen des Drucks deutlich verlangsamt werden konnte. Eine negative Folge dieser Maßnahme war eine extrem langsame Abnahme des Druckes im niedrigen Druckbereich unterhalb von 20 bar. Einerseits erhöhte sich die Entspannzeit von einigen Minuten auf mehr als eine halbe Stunde und andererseits schaffte es das System nicht, die Blöcke selbständig auf Normaldruck anzugleichen. Es verblieben immer 1 bis 2 bar Restdruck in den Blöcken, der nur manuell durch öffnen der Zuleitung zu entfernen war. Ohne diesen manuellen Eingriff konnte der Roboter die Schublade an den Blöcken aufgrund des erhöhten Widerstands durch den Innendruck nicht mehr öffnen. Dies brachte folglich die Einschränkung mit sich, dass nur bei Anwesenheit des Bedieners eine Probennahme möglich war. Da jedoch lediglich eine Probe pro Reaktor und Reaktion entnommen wurde, stellte dies kein grundsätzliches Hindernis dar.

Ein weiteres Problem für die angestrebte Verwendung als HT-Screeninginstrument bestand in dem gemeinsamen, verbundenen Gasraum (Headspace) aller 16 Reaktoren innerhalb eines Blocks. Folglich sind Querkontaminationen über den gesamten Block konstruktionsbedingt nicht vollständig zu verhindern. Um dieses Problem zu minimieren wurde in dieser Arbeit mit hoch siedenden Lösemitteln und Substraten gearbeitet.

Schließlich ist für die Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Versuchen noch ein letztes Problem aufgetreten. Die Vorgabe des Drucks erfolgte manuell über ein Manometer und wurde zwar elektronisch erfasst, aber nicht korrigiert. Dadurch konnte der Druck lediglich mit einer Schwankung von einigen bar eingeregelt werden. Dieser Fehler sollte jedoch bei einem Arbeitsdruck von 80 bar als eher gering eingestuft werden und muss im Folgenden nicht gesondert behandelt werden.

Wegen der in diesem Kapitel diskutierten Probleme wurden mehrere Reproduzierbarkeitstest durchgeführt.

2.1.3. Reproduzierbarkeitstests mit dem *Chemspeed* Roboter

Um die Reproduzierbarkeit eines Screeningversuchs mit dem *Chemspeed* Roboter zu testen wurden die 16 Reaktoren eines Hydrierblocks mit identischen Mengen an Referenzkatalysator (Ru-Fe auf Aktivkohle, vgl. 3.1.5) und Eduktmischung befüllt. Es wurde eine 12 stündige Hydrierung durchgeführt und die Proben gemäß der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Routine analysiert. Die Ergebnisse zeigt das Balkendiagramm in Abbildung 16.

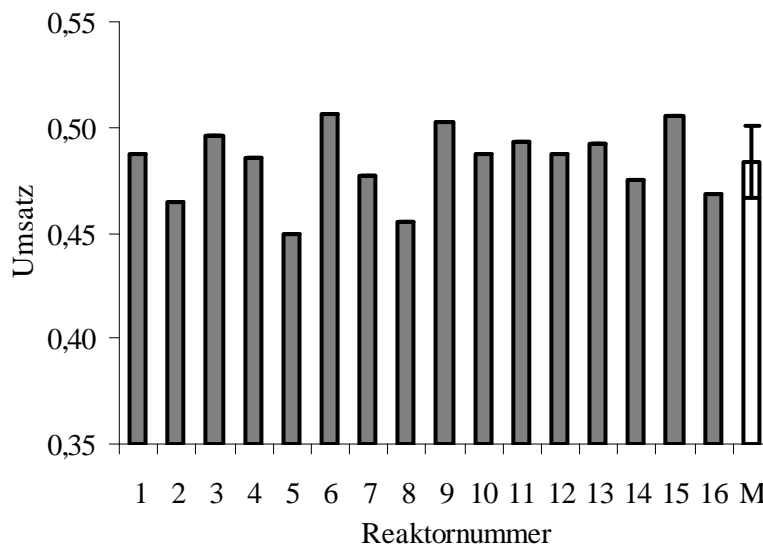


Abbildung 16: Reproduktionsversuch mit 16 gleich befüllten Reaktoren eines Druckblocks
 (■ Reaktoren; □ Mittelwert: 48,3 %; absolute Standardabweichung: $\sigma_x = 0,017$;
 relative Standardabweichung : RSD = 3,5%).
 Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mit einer RSD von 3,5 % ist die Reproduzierbarkeit innerhalb eines HT-Versuches ausreichend gut, um ein zuverlässiges Screening zu gewährleisten.

Um die Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Hochdurchsatztests zu überprüfen wurde neben der Referenz auch in fünf Versuchen das Material $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ getestet. In beiden Fällen wurde eine RSD von etwa 10 % gefunden.

Parameter	Umsatz	
	Ru-Referenz	$\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$
Versuch 1	0,495	0,497
Versuch 2	0,411	0,534
Versuch 3	0,462	0,428
Versuch 4	0,387	0,576
Versuch 5	0,435	0,560
Mittelwert	0,438	0,519
σ_x	0,042	0,059
RSD	9,6%	11,4%

Tabelle 4: Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Versuchen.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich die Grenzen des Systems auf. So ist es ohne weiteres möglich, neue unbekannte Katalysatoren zu finden und zu verbessern, eine Feintuning einer Zusammensetzung kann jedoch aufgrund der RSD von 10 % nur in einem begrenzten Rahmen durchgeführt werden. Die konventionelle Validierung gewinnt durch diesen Umstand zusätzlich an Gewichtung und war in dieser Arbeit unverzichtbar.

2.1.4. Bestimmung der Reduktionstemperatur für die Katalysatorvorbehandlung

Da die hergestellten Materialien im unreduzierten Zustand keine Aktivität zeigten, mussten die Oxide vor der Reaktion reduziert werden. Um die Mindestreduktionstemperatur zu bestimmen, wurde eine temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) des reinen Cobaltkatalysators durchgeführt. In Abbildung 17 sind zwei TPR-Messungen von Co_{100} gezeigt, wobei im ersten Fall (Grafik I) von Raumtemperatur (RT) mit 5 °C/min bis 300 °C geheizt wurde und eine Haltezeit von 1 h bei der Endtemperatur angeschlossen wurde. Grafik II zeigt eine Messung des gleichen Materials, wobei die Temperatur mit 5 °C/min bis 800 °C erhöht wurde.

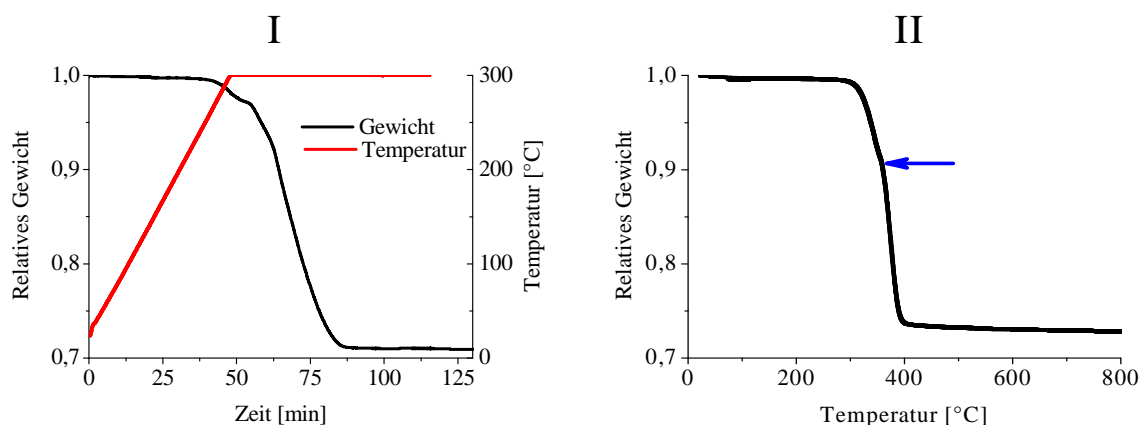
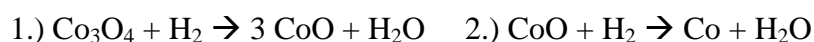


Abbildung 17: TPR Messungen von Co_{100} bei einer Heizrate von 5 °C/min , H_2 -Fluss: 50 mL/min .

Bei einer Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) von Co_{100} wurde Co_3O_4 als einzig vorhandene Phase gefunden. Bei vollständiger Reduktion zu elementarem Co ergibt sich aus den Molmassen rechnerisch eine relative Massenabnahme auf 0,73. Aus beiden Messungen ist zu erkennen, dass die Probe vollständig reduziert werden konnte. Weiterhin zeigen die Messungen, dass die Reduktion bei etwa 300 °C beginnt und nach ca. 30 min abgeschlossen ist.

Der blaue Pfeil in Messung II markiert einen Knick in der Reduktionskurve, welcher durch die stufenweise Reduktion von Co_3O_4 bedingt ist. Dies geht mit den Ergebnissen von Vasalosa et al.^[157] konform, wonach die folgenden beiden Reaktionen konzertiert ablaufen:



Höhere Reduktionstemperaturen bedingen Kristallitwachstum, was in den Röntgenpulverdiffraktogrammen in Abbildung 18 deutlich erkennbar ist. Dabei wurde Co_{100} bei zwei unterschiedlichen Temperaturen reduziert und anschließend röntgenographisch vermessen. Es ist

deutlich erkennbar, dass sich mit steigender Vorbehandlungstemperatur das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert, was auf eine Steigerung des kristallinen Probenanteils zurückzuführen ist. In Grafik I sind Spuren der Phase CoO zu erkennen, welche durch die Probenpräparation an Luft bedingt sind.

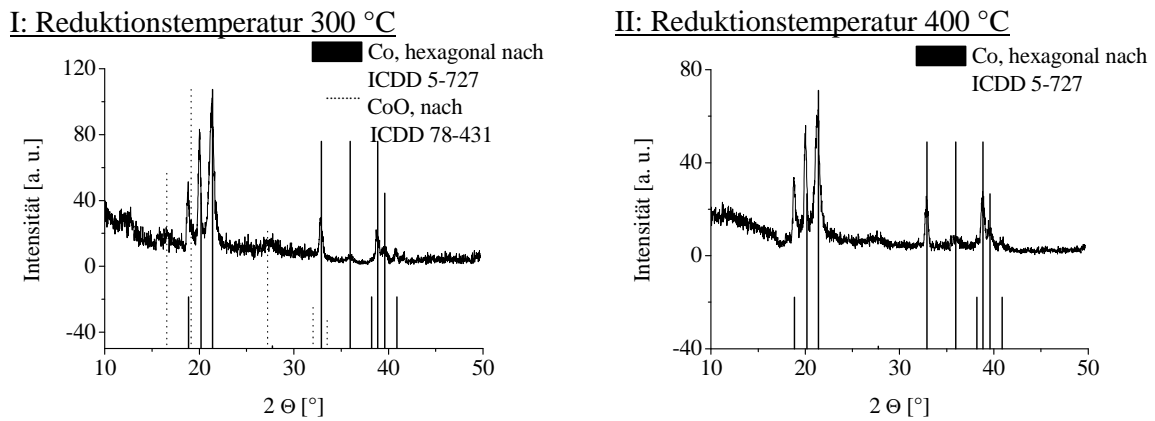


Abbildung 18: Röntgenpulverdiffraktogramme von Co₁₀₀ mit unterschiedlicher Reduktionstemperatur.

Dieses Partikelwachstum ist unerwünscht, da sich auf diese Weise die Hydrieraktivität der Materialien verringerte, was in der nachfolgenden Abbildung deutlich zu erkennen ist.

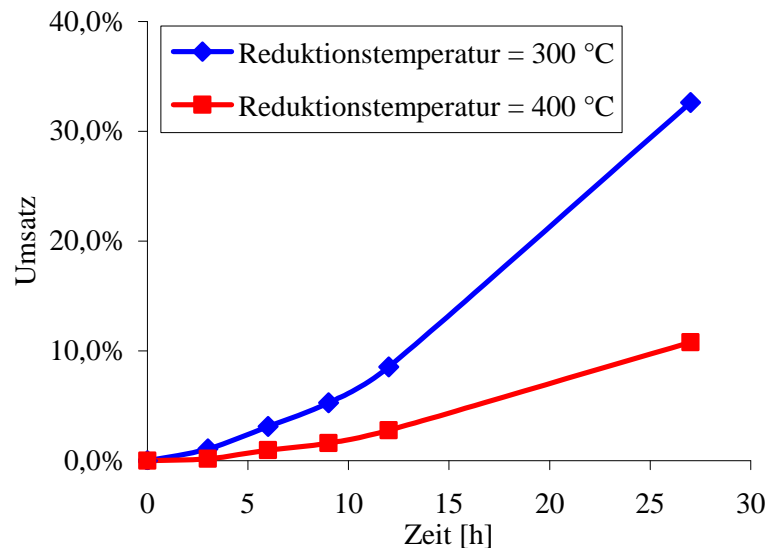


Abbildung 19: Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Hydrieraktivität von Co₁₀₀, Reaktionsbedingungen: p = 80 bar, T = 90 °C

Der Aktivitätsverlust ist zugleich ein Hinweis darauf, dass die katalytisch aktive Cobaltspesies der amorphe Anteil der Materialien ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für alle Hyd-

rierversuche eine Reduktionstemperatur von 300 °C und eine Reduktionsdauer von 60 min gewählt.

2.1.5. Anmerkungen zu den HT-Messungen

In den Kapiteln 2.2.5. und 2.2.6 wird lediglich eine Zusammenfassung der Messungen gegeben. Dabei wurde das Augenmerk auf die aktiven Bereiche der getesteten Materialien gelegt. Eine vollständige Auflistung aller hergestellten und getesteten Materialien findet sich im Anhang unter 5.4.

2.1.6. Wissensbasierter Ansatz – Entwicklung der Systeme CoZr und CoSi

Wie bereits erwähnt zeigte sich in der Gasphasenhydrierung ein positiver Effekt durch die Dotierung von Cobalt mit Silicium und Zirkon. Daher wurde zum Auffinden des Aktivitäts- und Selektivitätsmaximums dieser ersten Katalysatorgeneration ein so genannter Composition Spread (CS) der Systeme CoZr und CoSi synthetisiert und vermessen. Unter einem CS versteht man die schrittweise Variation der Mengenverhältnisse der enthaltenen Komponenten. Hier wurde der Gehalt an Dotierelement schrittweise wie folgt gesteigert: 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45 und 50 mol%.

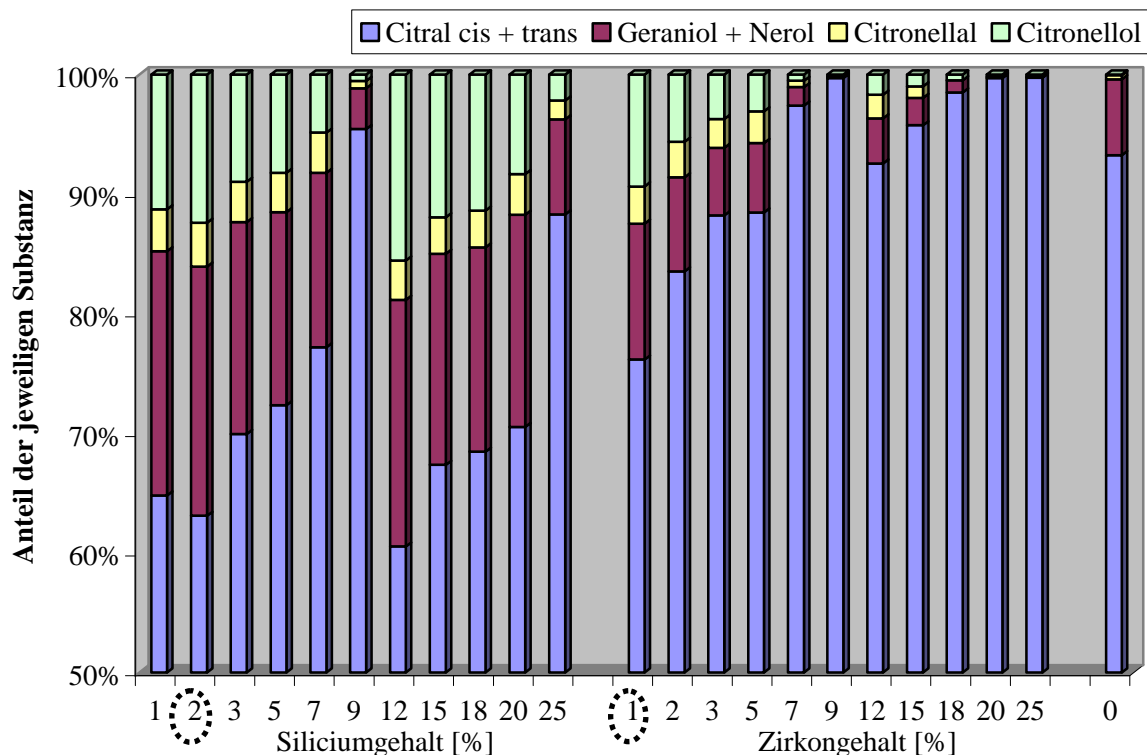


Abbildung 20: Ergebnisse der Hydrierung von Citral mit den CS der Systeme CoSi und CoZr nach einer Reaktionszeit von 5 h. Reaktionsbedingungen: p = 80 bar, T = 90 °C.

In Abbildung 20 wurden die Messdaten der Katalysatoren mit mehr als 25 % Dotierung nicht abgebildet, da ab diesem Punkt die Aktivität in beiden Systemen drastisch absank. Auffällig war hier, dass offensichtlich geringe Dotiermengen den größten Effekt hatten, was im CoZr-System besonders eklatant zu erkennen ist. Bei beiden Systemen ist ein Abfallen der Aktivität bis zu einer Zugabe von 9 % Dotierung zu verzeichnen, gefolgt von einer erneuten Erhöhung bei 12 %, mit einem sich anschließenden abermaligen Aktivitätsabfall. Der Grund für diese unerwartete Aktivitätsschwankung wurde im Zuge dieser Arbeit nicht näher untersucht, weil die optimale Zusammensetzung bei kleineren Dotierstoffgehalten gefunden wurde. Hier konnten bessere Selektivitäten bei vergleichbarem Umsatz erhalten werden. Eine mögliche Erklärung der Aktivitätserhöhung einiger Materialien mit einem hohen Dotierstoffanteil, könnte in einer massiven Erhöhung der Katalysatoroberfläche bei der Zugabe von mehr als 10 % Dotierelement liegen, was mittels N_2 -Sorptionsmessungen im CoSi-System belegt werden konnte. So besitzt der aktivierte Katalysator $Co_{98}Si_2$ eine Oberfläche von 96 m^2 und für aktiviertes $Co_{80}Si_{20}$ wurde eine 12-mal größere Oberfläche von 1160 m^2 gefunden. Dies lässt die Vermutung zu, dass eine vergrößerte Dispersion des Cobalts bei höheren Siliciumanteilen erzielt werden kann. Diese Effekte konnten jedoch in mehreren Versuchen nicht ohne große Schwankungen reproduziert werden. Aus diesen Gründen wurde letztendlich $Co_{98}Si_2$ als Leitsubstanz gewählt. Im CoZr-System wurden insgesamt geringere Umsätze erzielt und als Leitsubstanz wurde $Co_{99}Zr_1$ ausgewählt.

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit der Vermessung des reinen Cobalts, so fällt auf, dass der verzeichnete Aktivitätsgewinn in allen Fällen mit einem Selektivitätsverlust einhergeht, da die aktiveren Materialien erwartungsgemäß die Folgereaktion ebenfalls stärker katalysieren. Die Selektivitäten sind durch die Dotierungen von 94 % für Co_{100} auf 50-60 % im CoSi-System bzw. 40-50 % im Co-Zr-System gefallen.

Nachdem nun die Zusammensetzung der 1.Generation verbessert war, wurden die beiden Leitsubstanzen hochdivers dotiert (hdd). Dazu wurde das Verhältnis von $Co_{98}Si_2$ und $Co_{99}Zr_1$ konstant gehalten und jeweils 2 und 10 mol% folgender Elemente zugegeben: Al, B, Ba, Bi, Ca, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, Gd, Hf, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Pr, Rb, Sb, Sc, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn und Zr.

Dies ergab für jedes System $2 \cdot 46 = 92$ Materialien, die subsequent im HT-Experiment validiert wurden.

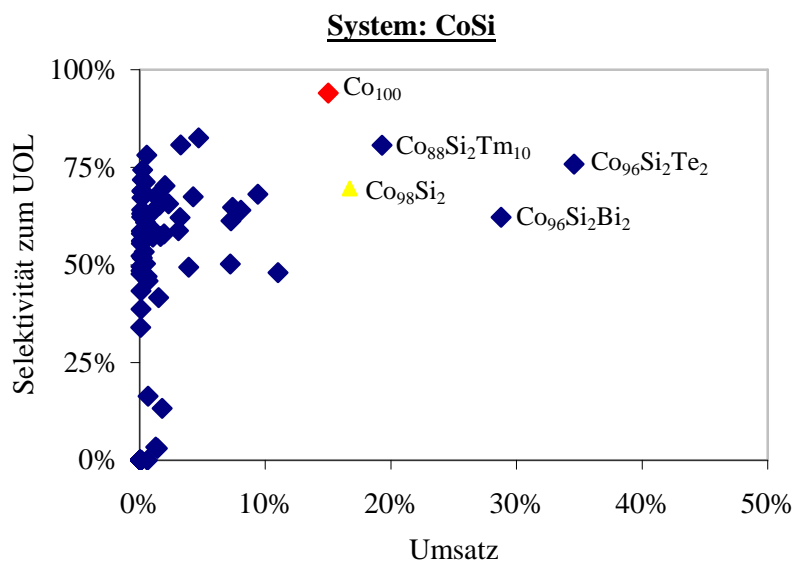


Abbildung 21: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit hochdivers dotiertem $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$ nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

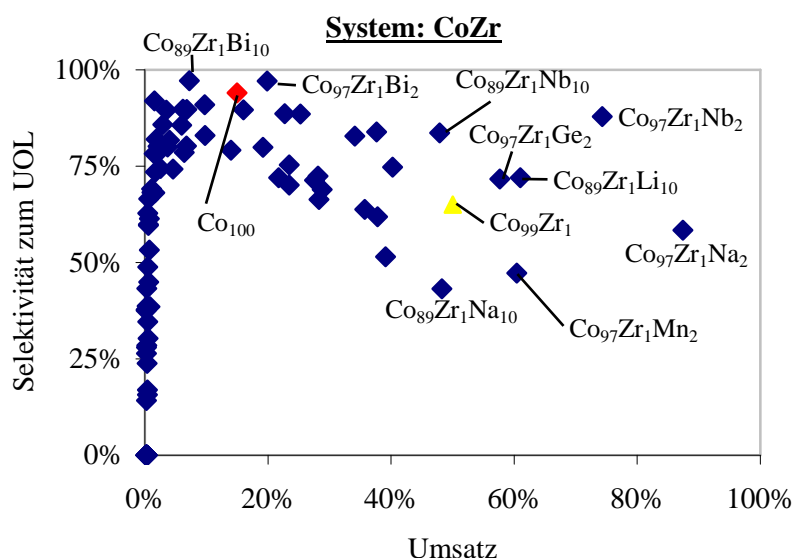


Abbildung 22: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit hochdivers dotiertem $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im System CoZr die größeren Erfolge durch die hochdiverse Dotierung erzielt werden konnten. Bei beiden Systemen führte der Großteil der Dotierelemente zu einer deutlichen Verschlechterung der Katalysatoreigenschaften. Dies ist besonders auffällig im Falle des CoSi-Systems. Hier verbesserten lediglich die Elemente Bismuth, Thulium und Tellur die Aktivität. Daher wurden die Verbindungen $\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Bi}_2$, $\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Tm}_2$ und $\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Te}_2$ als neue Leitsubstanzen verwendet. Auffällig im CoZr-System war, dass zwei bismuthhaltige Materialien sogar die sehr hohe Selektivität des reinen Cobalts noch steigern

konnten, was den Anstoß zu einer eingehenderen Betrachtung dieser Substanzen gab. Weiterhin wurden die beiden aktivsten Katalysatoren, nämlich $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Nb}_2$ und $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Na}_2$ für die weitere Entwicklung ausgewählt.

Diese insgesamt sechs Systeme wurden nun bezüglich ihrer Zusammensetzung optimiert. Dazu wurden Composition Spreads mit verschiedenen Schrittweiten und über einen Zusammensetzungsbereich von 0 bis 50 % Dotierelement hergestellt. Nach den ersten Tests in den Co-SiX-Systemen wurde offensichtlich, dass Materialien mit weniger als 80 % Cobaltgehalt keine Aktivität mehr zeigten. Daher wurde im Laufe der Versuche der Zusammensetzungsbereich enger eingegrenzt. Im Folgenden werden alle Systeme nun einzeln besprochen, wobei immer nur der Zusammensetzungsbereich, der Aktivität zeigte, abgebildet sein wird. Ebenso wie bei der Zusammensetzungsoptimierung der ersten Generation wurde die beste katalytische Performance in Bereichen mit niedrigen Dotierlementgehalten erreicht.

➤ System 1: CoSiBi

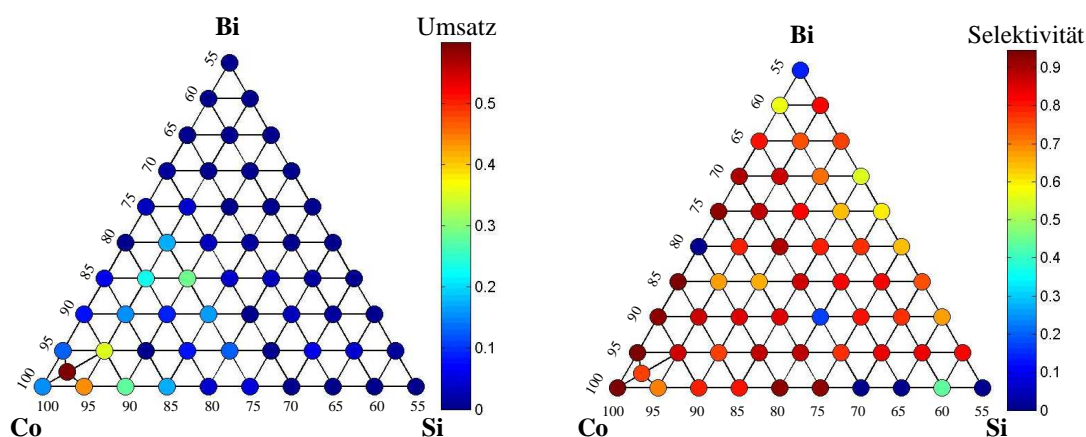


Abbildung 23: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit dem CS des Systems CoSiBi nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im Cobaltreichen Gebiet fanden sich mehrere aktive und selektive Materialien, jedoch blieb das bereits gefundene $\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Bi}_2$ aktivster Katalysator.

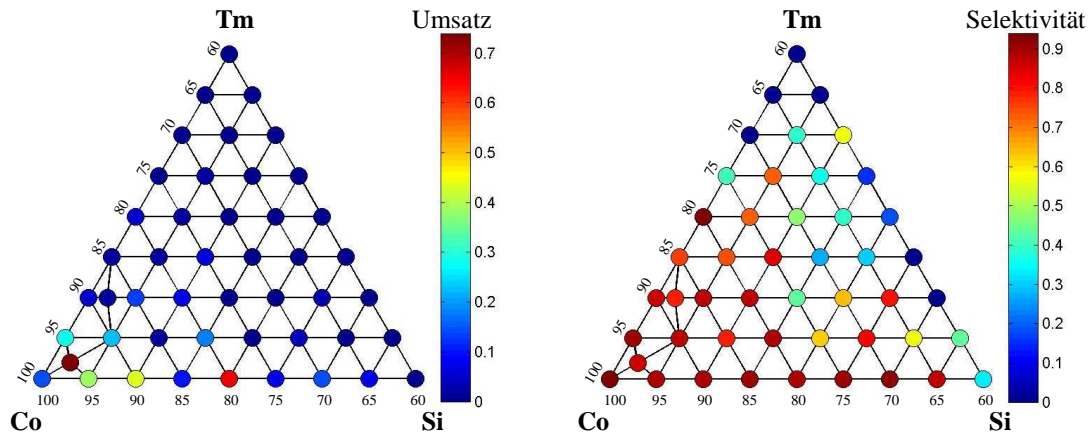
➤ System 2: CoSiTm

Abbildung 24: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit dem CS des Systems CoSiTm nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wie schon bei System 1 konnte auch hier keine Aktivitätssteigerung mehr durch Variation der Zusammensetzung erreicht werden. Somit blieb $\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Te}_2$ aktivstes Material mit gleichzeitig guter Selektivität zum gewünschten UOL.

➤ System 3: CoSiTe

Die Aktivität des bei der hochdiversen Dotierung gefundenen Materials $\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Te}_2$ konnte nicht reproduziert werden. Keines der getesteten Materialien zeigte Hydrieraktivität.

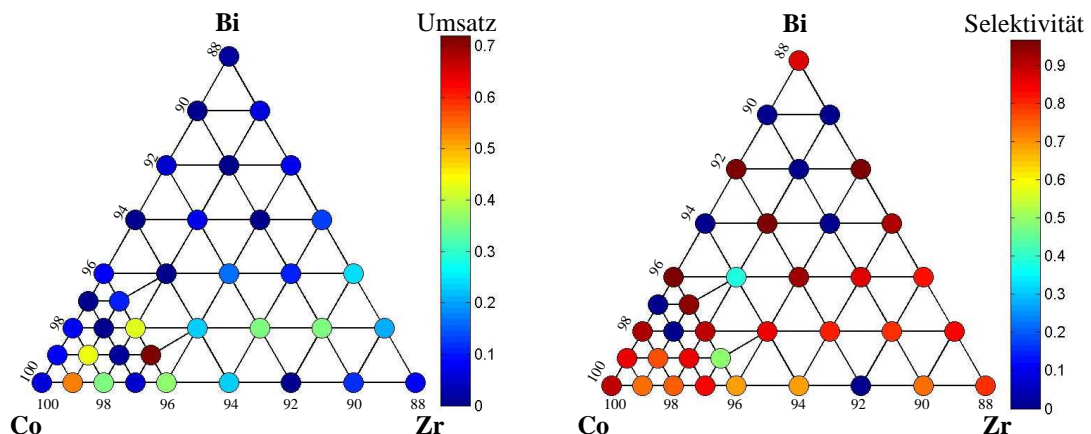
➤ System 4: CoZrBi

Abbildung 25: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit dem CS des Systems CoZrBi nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ähnlich wie in den zuvor untersuchten Systemen fanden sich alle aktiven Materialien im Bereich bis ca. 5 % Dotierelement. Für die konventionelle Validierung wurden die Materialien $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$, $\text{Co}_{96}\text{Zr}_2\text{Bi}_2$, $\text{Co}_{96}\text{Zr}_3\text{Bi}_1$ ausgewählt.

➤ System 5: CoZrNa

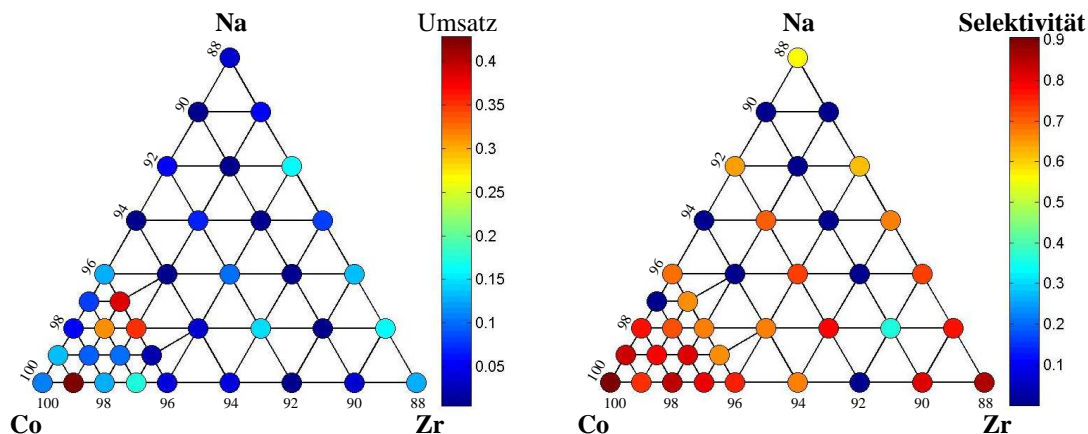


Abbildung 26: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit dem CS des Systems CoZrNa nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neben $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ wurde ein aktiver Cluster im Bereich von 3-4 mol% Dotierelement gefunden. Daher wurden die Materialien $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Na}_2$ und $\text{Co}_{96}\text{Zr}_1\text{Na}_3$ für eine exaktere Untersuchung im Batchreaktor im größerem Maßstab resynthetisiert.

➤ System 6: CoZrNb

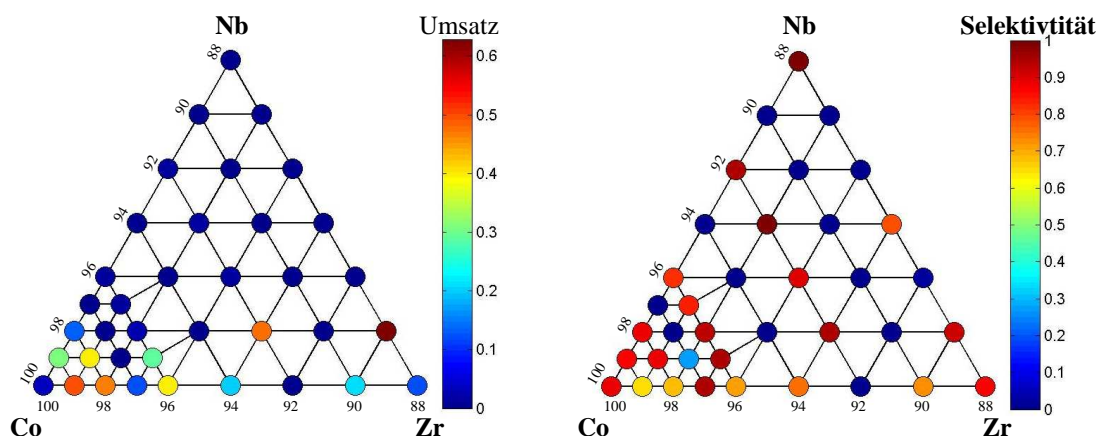


Abbildung 27: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit dem CS des Systems CoZrNb nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im System CoZrNb wurden im Gegensatz zu den zuvor vermessenen ternären Composition Spreads auch aktive Materialien mit höherem Dotierstoffgehalt gefunden. So zeigten die Materialien $\text{Co}_{92}\text{Zr}_6\text{Nb}_2$ und $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{10}\text{Nb}_2$ viel versprechende Hydriereigenschaften. Weiterhin konnte die gute Aktivität und Selektivität des Katalysators $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Nb}_2$ reproduziert werden.

Alle auf diese Weise ausgewählten Materialien sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet, wobei die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten ebenfalls angeführt sind. Bei mehrfach vermessenen Materialien wurde jeweils das Ergebnis mit der größten Aktivität angegeben. Die gefundenen Schwankungen lagen dabei im Fehlerbereich, der zuvor unter 2.1.3 in den Reproduzierbarkeitsversuchen gefunden wurde.

Katalysator	U [%]	S [%]	Katalysator	U [%]	S [%]
$\text{Co}_{80}\text{Si}_{20}$	33	89	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Na}_2$	31	72
$\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Bi}_2$	60	76	$\text{Co}_{96}\text{Zr}_1\text{Na}_3$	38	65
$\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{TM}_2$	74	86	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Nb}_2$	74	88
$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$	20	97	$\text{Co}_{92}\text{Zr}_6\text{Nb}_2$	48	96
$\text{Co}_{96}\text{Zr}_2\text{Bi}_2$	43	90	$\text{Co}_{88}\text{Zr}_{10}\text{Nb}_2$	63	92
$\text{Co}_{96}\text{Zr}_3\text{Bi}_1$	71	49			

Abbildung 28: Für die konventionelle Validierung ausgewählte Katalysatoren der 2.Generation.

2.1.7. Hochdiverser Ansatz – Entwicklung ausgehend von hochdivers dotiertem Cobalt

Die erste Generation dieser Versuchsreihe wurde durch hochdiverse Dotierung von Cobalt mit den folgenden Elementen hergestellt: Al, B, Ba, Bi, Ca, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, Gd, Hf, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb und Zn. Auch hier wurden jeweils 2 und 10 mol% jedes Dotierelements zugegeben. Die HT-Testung führte zu folgendem Ergebnis.

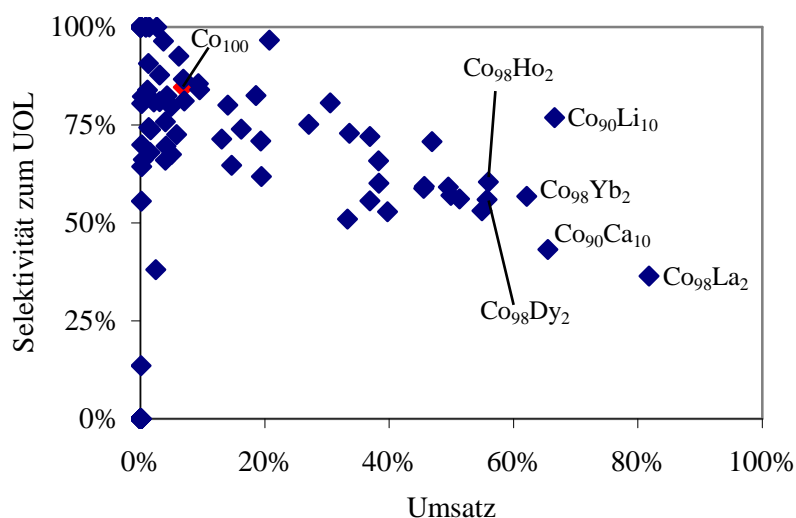


Abbildung 29: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit hochdivers dotiertem Cobalt nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80$ bar, $T = 90$ °C.

Da die besten Ergebnisse durch Dotierung mit den Elementen Ca, Dy, Ho, La, Li und Yb erzielt werden konnten, wurden von diesen Elementen und Cobalt ein Composition Spread mit je 1, 2, 4, 5, 8, 10, 15 und 20 mol% Dotierelement hergestellt und im HT getestet. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 30.

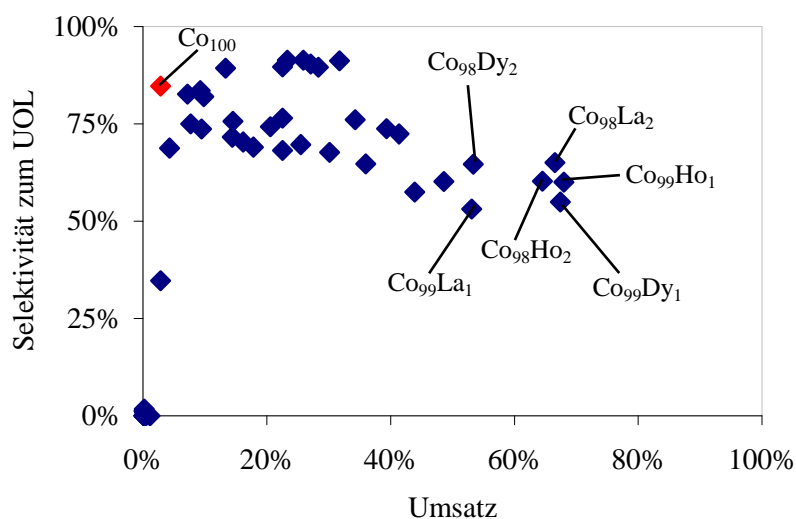


Abbildung 30: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral der Composition Spreads von Co mit Ca, Dy, Ho, La, Li und Yb nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80$ bar, $T = 90$ °C.

Da hier nun vier seltenerd-dotierte Katalysatoren eine ähnlich gute Aktivität zeigten, wurde der selektivste von ihnen, $\text{Co}_{98}\text{La}_2$, für eine weitere hochdiverse Dotierung ausgewählt. Hierzu wurde exakt in der gleichen Weise verfahren, wie zuvor schon bei den Systemen CoSi und CoZr . Das Ergebnis der HT-Testung dieser Bibliothek wird in Abbildung 31 gezeigt.

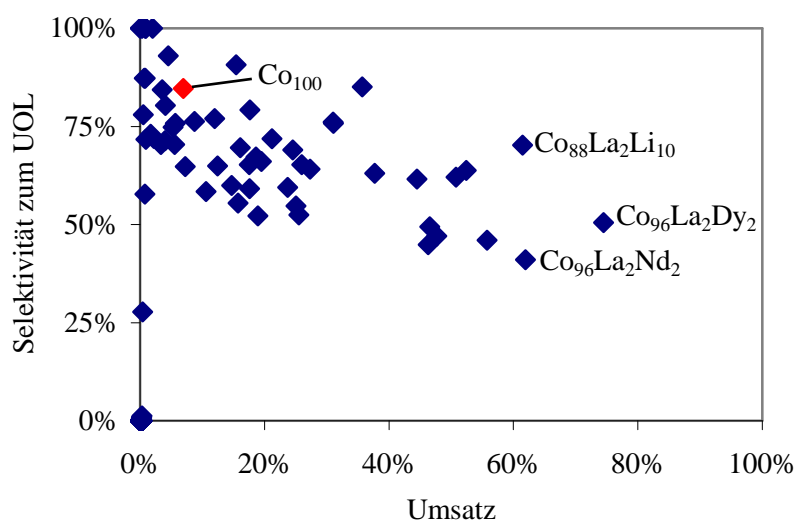


Abbildung 31: Umsatz-Selektivitäts-Plots der Hydrierung von Citral mit hochdivers dotiertem $\text{Co}_{98}\text{La}_2$ nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zum Abschluss dieser evolutionären Entwicklung wurde nun noch ein Composition Spread des aktivsten Material $\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Dy}_2$ hergestellt und vermessen. An dieser Stelle soll kein Phasendiagramm wie bei den zuvor durchgeführten ternären Composition Spreads gezeigt werden, da dieses den unter 2.2.6 erhaltenen Ergebnissen sehr ähnlich war. Abermals wurde die höchste Aktivität im Cobaltreichen Gebiet gefunden und die Verbindung $\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Dy}_2$ wurde für die konventionelle Testung ausgewählt.

2.1.8. HT-Hydrierung von unterschiedlichen ungesättigten Aldehyden

Um die Übertragbarkeit der Citralhydrierungen auf andere α,β -ungesättigte Aldehyde zu überprüfen wurden die besten 14 Katalysatoren aus den Systemen von CoSi und CoZr ausgewählt. Diese sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Nummer	Katalysator	Nummer	Katalysator	Nummer	Katalysator
1	Co ₁₀₀	6	Co ₉₇ Zr ₁ Na ₂	11	Co ₈₈ Zr ₁₀ Nb ₂
2	Co ₉₉ Zr ₁	7	Co ₉₂ Zr ₆ Nb ₂	12	Co ₈₀ Si ₂₀
3	Co ₉₈ Si ₂	8	Co ₉₆ Zr ₂ Bi ₂	13	Co ₉₆ Si ₂ Bi ₂
4	Co ₉₇ Zr ₁ Nb ₂	9	Co ₉₆ Zr ₃ Bi ₁	14	Co ₉₆ Si ₂ Tm ₂
5	Co ₉₇ Zr ₁ Bi ₂	10	Co ₉₆ Zr ₁ Na ₃	15	Ru-Referenz

Tabelle 5: Verwendete Katalysatoren für die Hydrierung unterschiedlicher α,β -ungesättigter Aldehyde.

Als Substrate dienten die in Abbildung 32 gezeigten Verbindungen Blätteraldehyd (trans-2-Hepten-1-al), Zimtaldehyd (trans-2-Phenyl-2-propenal) und Furfurylaldehyd (Furan-2-Carbaldehyd, Furfural).

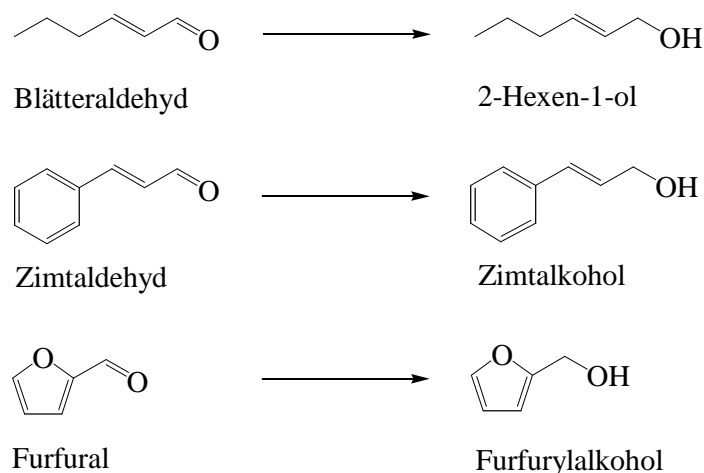


Abbildung 32: Verwendete ungesättigten Aldehyde und die jeweiligen ungesättigten Alkohole.

Diese drei Moleküle wurden ausgewählt, um einerseits den Effekt der Substituenten an der Doppelbindung und in α -Position dazu zu bestimmen, andererseits konnte somit die Toleranz gegenüber Heterozyklen und Aromaten getestet werden. Die Ergebnisse sollen nachfolgend einzeln diskutiert werden. Dabei wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit die x-Achse in den Diagrammen nur mit der Katalysatornummer (vgl. Tabelle 5) beschriftet. Weiterhin wurde ein auf Aktivkohle geträgerter Ruthenium-Eisen-Katalysator als Referenz verwendet. Diese wird in den Graphen als „R“ bezeichnet.

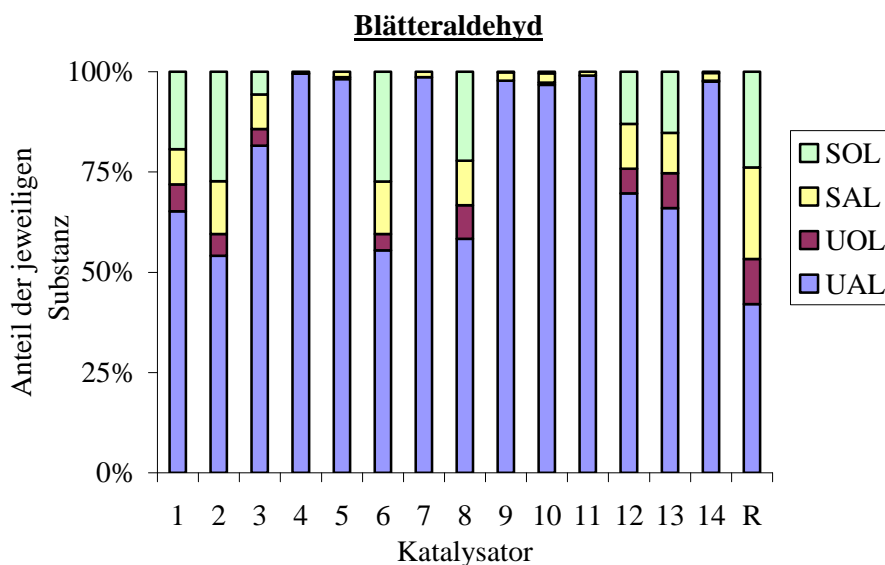
➤ Blätteraldehyd

Abbildung 33: Ergebnisse der Hydrierung von Blätteraldehyd mit verschiedenen Cobaltkatalysatoren nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80$ bar, $T = 90$ °C. Dabei sind: UAL: ungesättigter Aldehyd, UOL: ungesättigter Alkohol, SAL: gesättigter Aldehyd, SOL: gesättigter Alkohol.

In Abbildung 33 ist deutlich zu erkennen, dass die Hälfte der Katalysatoren nur eine sehr geringe Aktivität zeigte. Die aktiven Materialien setzten den UAL hauptsächlich zum voll hydrierten SOL um. Weiterhin ist, verglichen mit der Hydrierung von Citral, die Selektivität zum UOL viel geringer und das Verhältnis UOL zu SAL beträgt meist etwa 1:2. Im Unterschied zum Citral besitzt Blätteraldehyd keine dirigierende Methylgruppe an der C=C-Doppelbindung. Es ist somit also evident, dass in den Versuchen mit Citral eine sterische Abschirmung der C=C-Doppelbindung die Selektivität zum UOL deutlich positiv beeinflusst. Dieser Effekt wurde bereits mehrfach in der Literatur diskutiert.^[96;127]

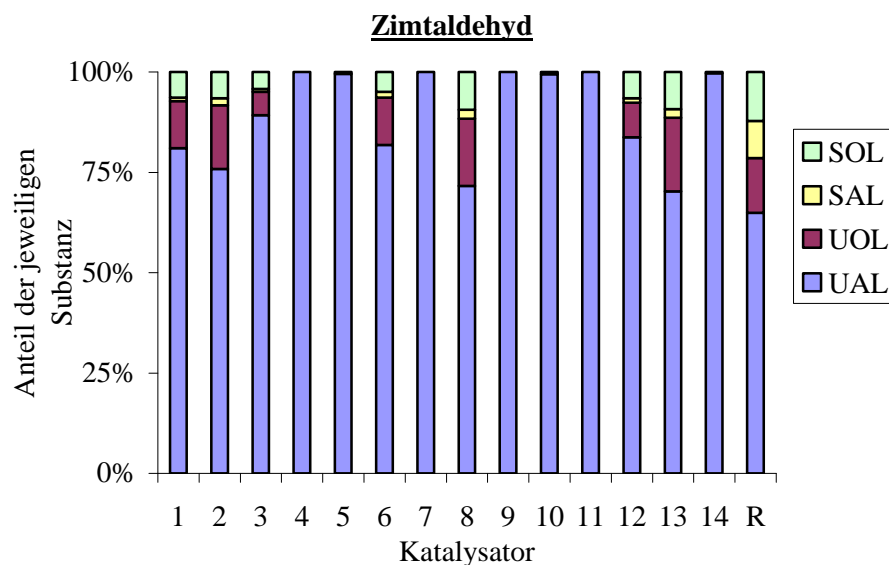
➤ Zimtaldehyd

Abbildung 34: Ergebnisse der Hydrierung von Zimtaldehyd mit verschiedenen Cobaltkatalysatoren nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80$ bar, $T = 90$ °C. Dabei sind: UAL: ungesättigter Aldehyd, UOL: ungesättigter Alkohol, SAL: gesättigter Aldehyd, SOL: gesättigter Alkohol.

Bei der Hydrierung von Zimtaldehyd wurde das aromatische System nicht angegriffen. Mittels GC konnten lediglich die Produkte Zimtalkohol und Dihydrozimtaldehyd nachgewiesen werden. Die Selektivität der verwendeten Cobaltkatalysatoren überstieg dabei die der Rutheniumreferenz deutlich. Verglichen mit den Ergebnissen der Citralhydrierung wird das Folgeprodukt des UOL in deutlich größeren Anteilen gebildet. Weiterhin bildet sich das Konkurrenzprodukt (SAL) in deutlich geringeren Anteilen wie in der Citralhydrierung, was die Selektivität der entwickelten Materialien nochmals demonstriert.

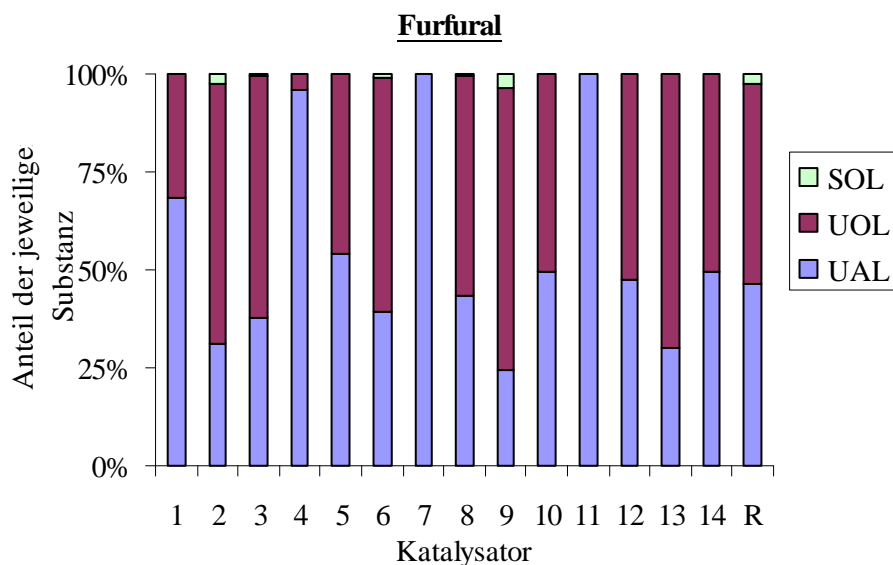
➤ Furfural

Abbildung 35: Ergebnisse der Hydrierung von Furfural mit verschiedenen Cobaltkatalysatoren nach einer Reaktionszeit von 12 h. Reaktionsbedingungen: $p = 80$ bar, $T = 90$ °C. Dabei sind: UAL: ungesättigter Aldehyd, UOL: ungesättigter Alkohol, SAL: gesättigter Aldehyd, SOL: gesättigter Alkohol.

Bei der Hydrierung von Furfural konnte kein SAL nachgewiesen werden. Entweder reagiert dieser sofort nach der Bildung weiter zum SOL oder der Furanring führt dazu, dass lediglich der gewünschte UOL gebildet wird. Die entwickelten Cobaltkatalysatoren sind also auch gegenüber dem Heterozyklus Furan tolerant und greifen diesen nicht oder in nicht detektierbarem Maße an.

2.1.9. Zusammenfassung der HT-Katalysatorentwicklung für die Selektivhydrierungen

Insgesamt wurden etwa 800 Materialien auf ihre Aktivität und Selektivität bezüglich der Flüssigphasenhydrierung von Citral gescreent. Dabei wurde einerseits ein wissenschaftlicher Ansatz verfolgt und andererseits von einer Hochdiversen Dotierung ausgegangen. Die besten Materialien wurden für eine konventionelle Validierung und eine anschließende Charakterisierung ausgewählt. Das Fließschema auf der nachfolgenden Seite fasst die gesamte kombinatorische Entwicklung zusammen.

Weiterhin wurden 14 Katalysatoren aus den Systemen CoSi und CoZr für Versuche mit unterschiedlichen α,β -ungesättigten Aldehyden ausgewählt. Dabei stellte sich heraus, dass die Selektivität zum ungesättigten Alkohol bei Abwesenheit eines Substituenten an der C=C-Doppelbindung oder in unmittelbarer Nachbarschaft drastisch verringert wird. Ferner demonstrierten die Ergebnisse, dass die entwickelten Katalysatoren unter den gewählten Reaktionsbedingungen Aromaten und ungesättigte Heterocyclen in hohem Maße tolerieren.

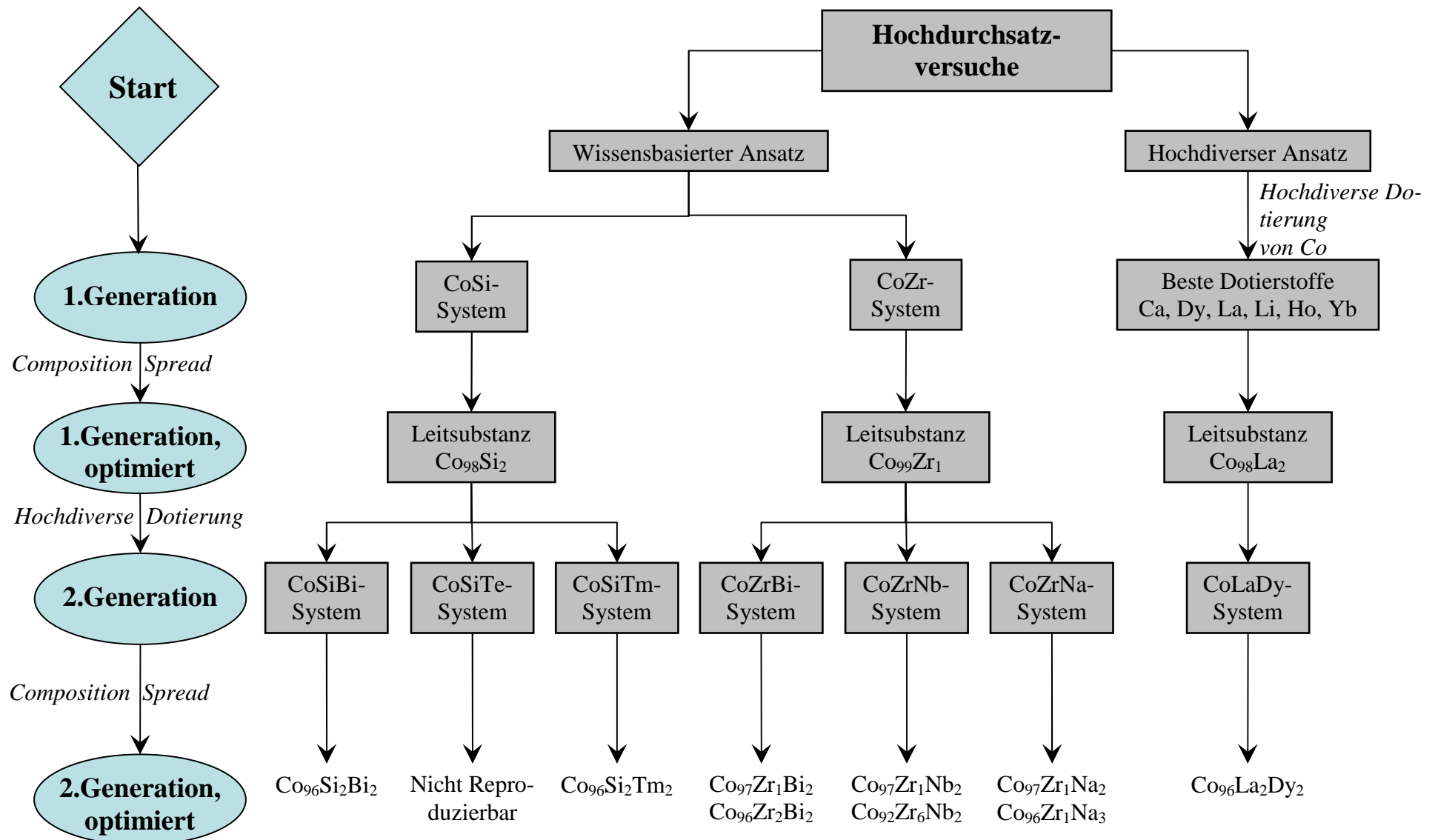


Abbildung 36: Fließschema der gesamten Kombinatorischen Entwicklung.

2.1.10. Konventionelle Validierung der Hochdurchsatzversuche

Die konventionelle Testung der besten Materialien aus den HT-Versuchen erfolgte in einem 300 mL *Parr* Autoklaven, der in Abbildung 37 als Schnittzeichnung dargestellt ist.

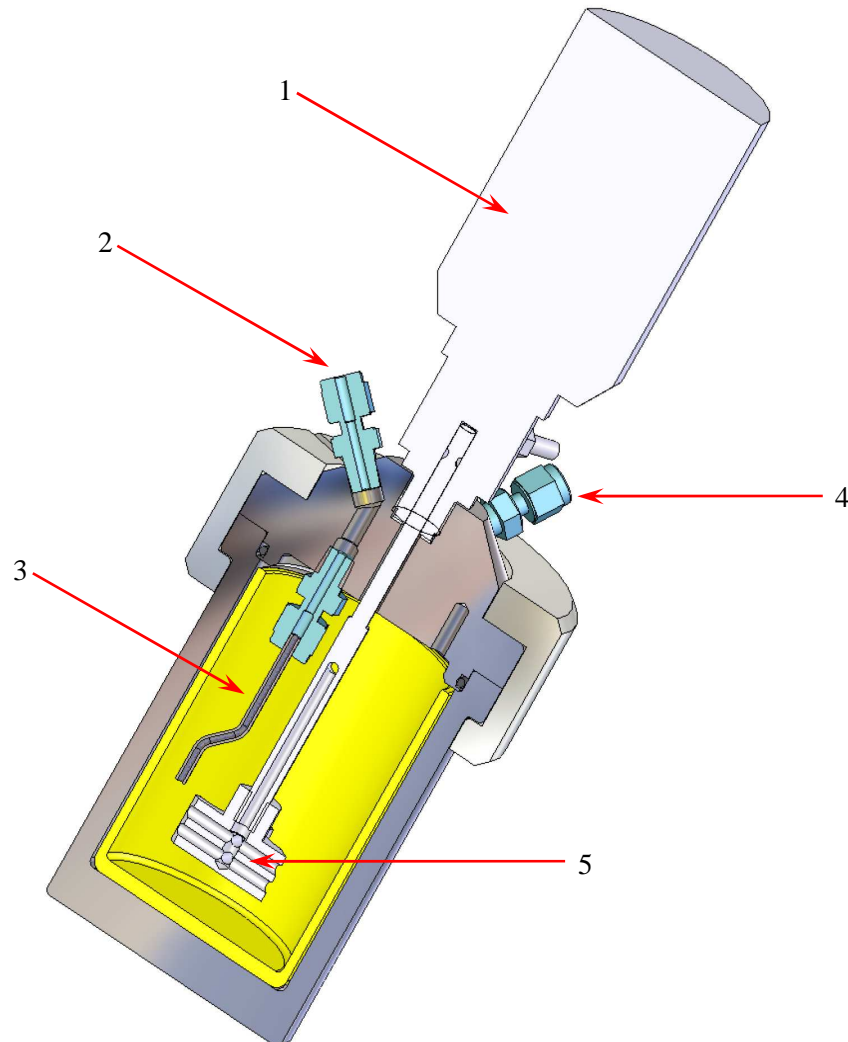


Abbildung 37: Schnittzeichnung des verwendeten *Parr*-Autoklaven. Dabei sind:
1. Rührer mit magnetischer Kupplung, 2. Anschluss für die Probenschleife,
3. Steigrohr, 4. Anschluss für die Zu- und Ableitung von Gasen,
5. Begasungsrührer.

Die in Abbildung 37 abgebildete magnetische Kupplung, sowie der Begasungsrührer fanden in dieser Arbeit keine Anwendung, da bei dessen Gebrauch das Katalysatorpulver so fein gemahlen wurde, dass die Poren und die damit verbundene katalytische Aktivität vollständig verloren gingen. Daher wurden alle konventionellen Selektivhydrierungen mit einem handelsüblichen Magnetrührer durchmischt. In den Reaktordeckel wurde, zusätzlich zum Gas-einlass und der Berstscheibe, die in Abbildung 37 nicht eingezeichnet ist, ein Steigrohr mit einer Probenschleife, sowie drei Ventilen zur Probennahme eingebaut (vgl. Abbildung 38).

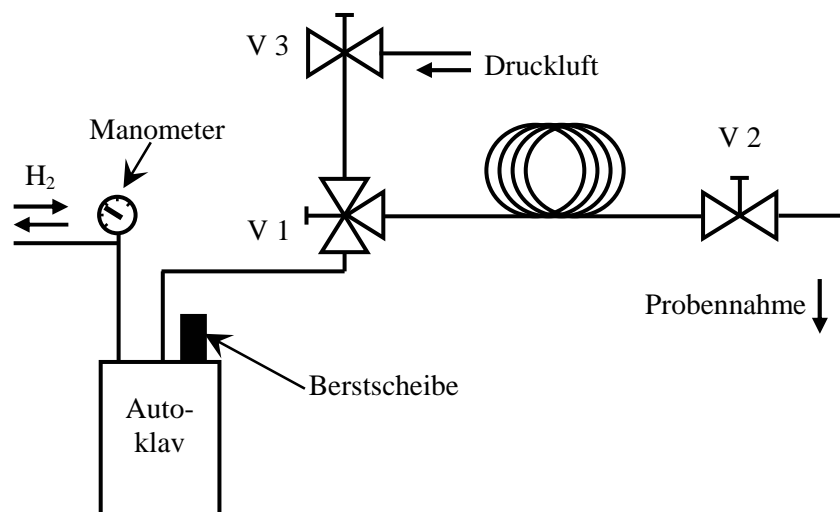


Abbildung 38: Schema des konventionellen Reaktors inklusive Probenschleife und Ventile zur Online-Probennahme.

Zur Probennahme wurden V 2 und V 3 geschlossen und V 1 in Richtung Reaktor geöffnet, wobei sich die Probenschleife füllte. Danach wurde V 1 in Richtung V 3 geöffnet und die Probe konnte durch langsames öffnen von V 2 entnommen werden. Die Probenschleife wurde nach öffnen von V 3 mit Druckluft vollständig entleert. Vor jeder Probennahme wurde die Schleife zum Säubern einmal auf die zuvor beschriebene Weise gespült, wobei die erhaltene Lösung verworfen wurde. Die Proben wurden über ein Steigrohr entnommen und offline mittels GC analysiert. Die Ergebnisse fasst Tabelle 6 zusammen.

Nummer	Katalysator	t_{30} [h]	S_{30} [%]
1	Co ₁₀₀	25,7	91
2	Co ₉₈ La ₂	12,4	78
3	Co ₉₆ La ₂ Dy ₂	11,6	77
4	Co ₉₈ Si ₂	7,0	86
5	Co ₈₀ Si ₂₀	*	
6	Co ₉₆ Si ₂ Bi ₂	*	
7	Co ₉₆ Si ₂ Tm ₂	12,2	91
8	Co ₉₉ Zr ₁	4,9	81
9	Co ₉₇ Zr ₁ Bi ₂	5,8	91
10	Co ₉₆ Zr ₂ Bi ₂	*	
11	Co ₉₆ Zr ₃ Bi ₁	13,7	85
12	Co ₉₇ Zr ₁ Na ₂	9,0	74
13	Co ₉₆ Zr ₁ Na ₃	12,5	74
14	Co ₉₇ Zr ₁ Nb ₂	5,6	86
15	Co ₉₂ Zr ₆ Nb ₂	*	
16	Co ₈₈ Zr ₁₀ Nb ₂	*	
17	Referenz	6,7	71

Tabelle 6: Überblick über die konventionellen Hydrierungen im 300 mL Autoklaven. Die mit * gekennzeichneten Materialien erreichten nach 27 h nicht den nötigen Umsatz von 30 %. Farbliche Codierung: ■: 1.Generation, ■: 2.Generation.

Co_{100} lieferte bei einer t_{30} von 25,7 h eine sehr hohe Selektivität von 91 %. Wie die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, wurde bereits in der ersten Generation eine deutliche Steigerung der Aktivität erzielt, wobei sich mit $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ unter diesen Katalysatoren bereits das aktivste aller in dieser Arbeit getesteten Materialien befand. Mit der Zugabe von 1 % Zirkon konnte die Aktivität, verglichen mit dem reinen Cobaltkatalysator, mehr als verfünffacht werden. In allen drei Systemen der ersten Generation ist dies auf eine strukturelle Promotion des amorphen Cobalts zurückzuführen, was unter 2.1.13 noch eingehend belegt und diskutiert werden wird. Dieser Aktivitätsgewinn ging jedoch in allen Fällen mit einem Verlust an Selektivität einher. In den Systemen von CoLa und CoSi konnten die Leitsubstanzen durch Zugabe eines dritten Elementes nicht nennenswert verbessert werden. Im CoZr-System hingegen konnte durch Dotierung mit Bismuth und Niob eine deutliche Steigerung der Selektivität bei nur geringen Aktivitätsverlusten im Vergleich zu $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ erreicht werden. Die Materialien $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$ und $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Nb}_2$ zeigten hier eine ähnlich hohe Aktivität wie $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$, wobei die Selektivitäten vergleichbar mit der des Startmaterials Co_{100} waren. Dies ist in Abbildung 39 deutlich zu erkennen. Die Messpunkte wurden dabei in *Origin* mit *B-Splines* oder *Asym2Sig*-Funktionen gefittet. Die erhaltenen Kurven stellen nur eine Illustrationshilfe dar und spiegeln nicht zwingend den korrekten Konzentrationsverlauf der Komponenten während der Reaktion wider.

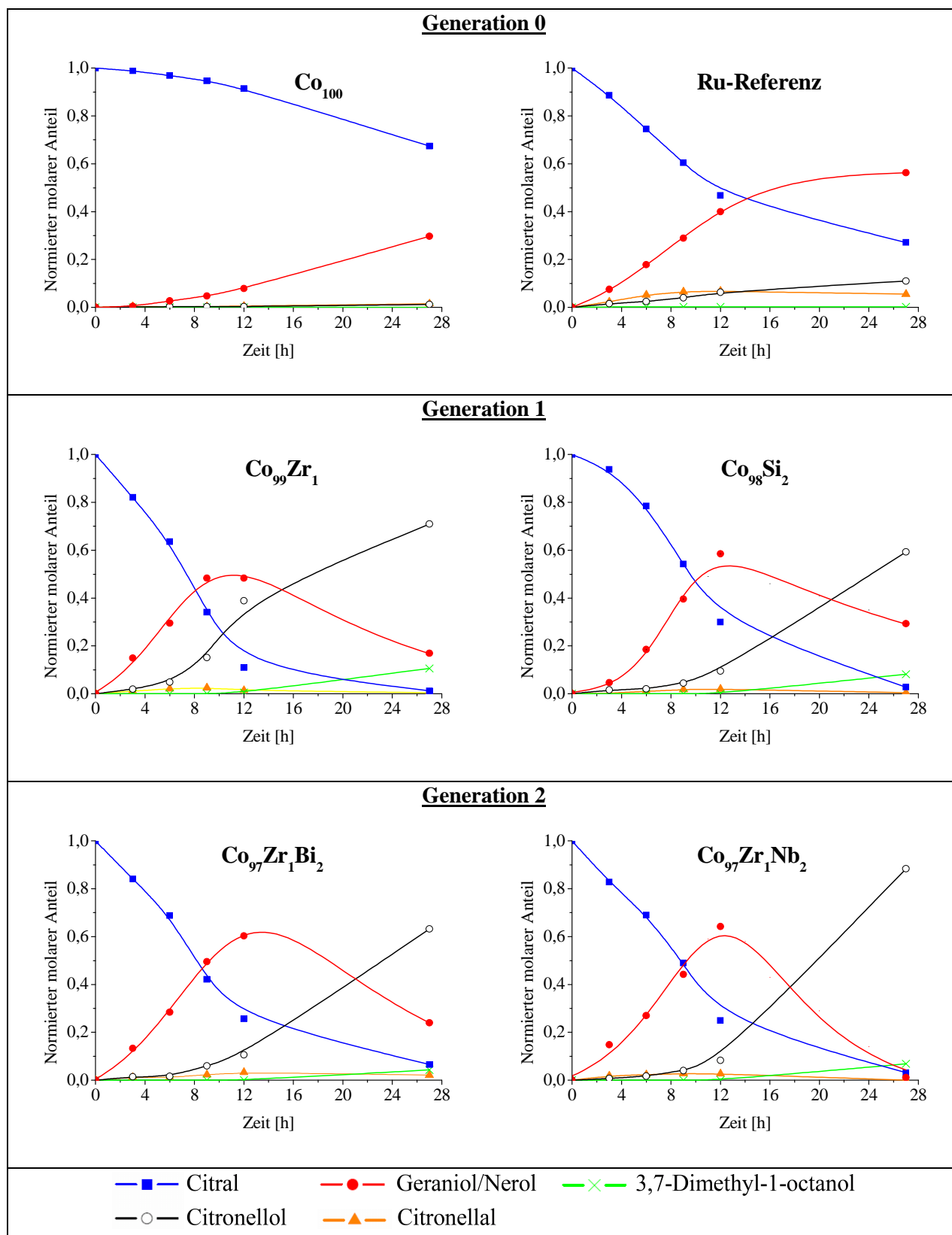


Abbildung 39: Hydrierung von 15 mL Citral in 35 mL Decan im Batchautoklaven, Reaktionsbedingungen: p = 80 bar, T = 90 °C, Katalysatormenge: 400 mg.

Vergleicht man die Diagramme der ersten Generation mit denen der zweiten Generation, so wird deutlich, dass die Bildung des Folgeprodukts Citronellol bei den ternären Systemen erst

deutlich später einsetzt. Dadurch wird intermediär eine signifikant höhere Menge der gewünschten Produkte Geraniol und Nerol erhalten, was sich in den deutlich ausgeprägteren Kurvenmaxima der gefitteten Peakfunktionen manifestiert. Die gefundenen neuen Materialien weisen außerdem deutlich höhere Selektivitäten als die getestete Rutheniumreferenz auf. Die Umsätze von Referenz und den Cobaltmaterialien lassen sich nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, da die Referenz ein auf Aktivkohle geträgertes Material ist und die in dieser Arbeit hergestellten Sol-Gel-Materialien als reine Substanzen verwendet wurden.

Weiterhin bestätigte sich auch in den konventionellen Versuchen der in den HT-Tests beobachtete Trend bezüglich der Aktivitätsverringering bei Dotierstoffanteilen von mehr als 4 %. Alle höher dotierten Materialien zeigten entweder gar keine oder eine nur sehr geringe Aktivität, obwohl diese im HT teils viel versprechende Umsätze lieferten. Ein möglicher Grund für die Diskrepanz der Messergebnisse aus HT und konventionellen Versuchen könnte das in der Literatur häufig diskutierte Problem des „Up-scalings“^[158] sein, da die synthetisierte Katalysatormenge um den Faktor 10 gesteigert wurde.

Insgesamt ist also durch die evolutionäre HT-Entwicklung gelungen, die Aktivität von Co_{100} um den Faktor 4,5 zu steigern und gleichzeitig dessen hohe Selektivität beizubehalten. Hier zeigte sich auch eine gute Übereinstimmung der Screeningergebnisse mit den konventionellen Versuchen, da $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$ verglichen mit $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Nb}_2$ in beiden Fällen das deutlich selektivere Material war. Aufgrund des komplexen Reaktionsnetzwerks der Citralhydrierung können die in den HT-Versuchen erhaltenen Umsätze nicht direkt mit denen aus den konventionellen Tests verglichen werden, da mit den HT-Daten keine t_{30} oder S_{30} berechnet werden können.

Es ist jedoch evident, dass durch die Entwicklung über zwei Generationen eine deutliche Aktivitätssteigerung bei gleich bleibender Selektivität erreicht werden konnte. Somit kann festgehalten werden, dass die HT-Ergebnisse, die mit dem adaptierten Robotersystem generiert wurden, auch tatsächlich auf ein reales System übertragbar sind. Es konnte eindeutig demonstriert werden, dass der *Chemspeed* Roboter nach einigen Modifikationen zum HT-Screenen von heterogenen Katalysatoren für Flüssigphasenreaktionen geeignet ist, was das Primärziel dieser Arbeit war.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 39 mit Literaturwerten von geträgerten Cobaltkatalysatoren macht deutlich, dass die neu gefundenen Materialien signifikant selektiver sind. In Abbildung 40 ist eine von Kouachi et al.^[92] veröffentlichte Graphik zum Vergleich neben dem entsprechenden Graphen von $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$ gezeigt.

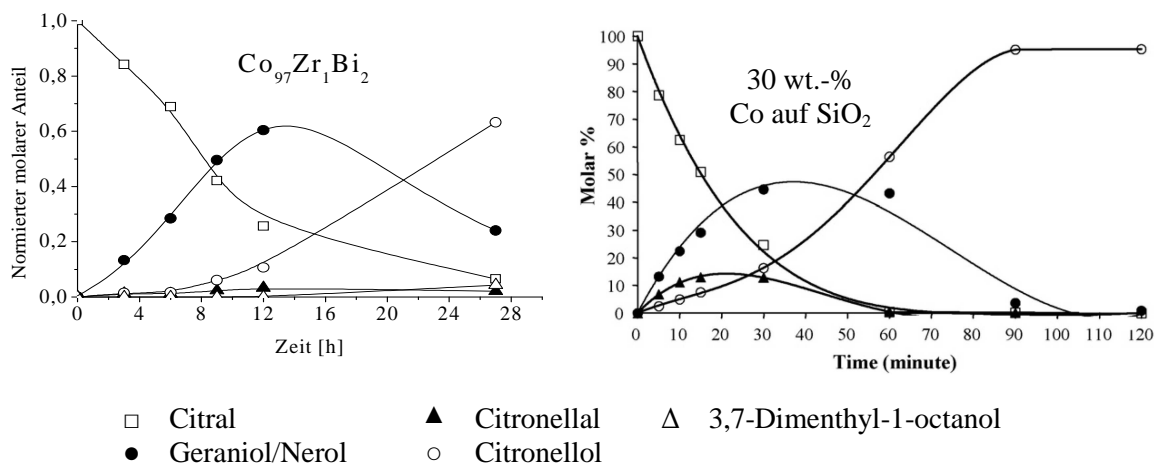


Abbildung 40: Vergleich des Reaktionsverlaufes der Citralhydrierung mit den Katalysatoren $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$ (links) und 30 wt.-% Co/ SiO_2 aus Literatur ^[92] (rechts). Reaktionsbedingungen vgl. Tabelle 7.

Es ist klar zu erkennen, dass das unerwünschte Nebenprodukt Citronellal bei der Verwendung von Co/ SiO_2 in deutlich höheren Anteilen gebildet wird. Die neu gefundenen Materialien sind damit deutlich selektiver als die bisher literaturbekannten, Cobaltbasierten Katalysatoren. Weiterhin vermögen die neuen Katalysatoren, im Gegensatz zum undotierten, geträgerten Cobalt, auch die isolierte Doppelbindung im Molekül zu hydrieren. Zum besseren Vergleich der beiden Messungen sind die Reaktionsbedingungen der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Messparameter	Katalysator	
	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$	Co/ SiO_2
Lösemittel	Decan	Isopropanol
v(Lösemittel) [mL]	35	100
v(Citral) [mL]	15	3
Katalysatormasse [mg]	400	400
Cobaltmasse [mg]	244 ^[a]	120
Druck [bar]	80	70
Temperatur [°C]	90	90

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Messbedingungen der Hydrierungen mit $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$ und 30 wt.-% Co/ SiO_2 aus Literatur ^[92].

^[a] Berechnung des Gehaltes: 400 mg enthalten 97 mol% Co_3O_4 , 1 mol% ZrO_2 und 2 mol% Bi_2O_3 .

Vergleicht man die Zeitachsen der in Abbildung 40 gezeigten Graphen, so wird deutlich, dass die Reaktion in der Literatur nach etwa 2 h abgeschlossen war und dass bei der Verwendung von $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$ nach 27 h noch 6,5 % Citral unumgesetzt blieben. Dies erweckt auf den ersten Blick den Anschein, dass der Literaturkatalysator deutlich aktiver wäre, aber im allgemeinen verlaufen Hydrierungen dieser Art in Alkoholen sehr viel schneller als in Alkanen, wobei die

Selektivität quasi unbeeinflusst bleibt.^[96] Chen et al. zeigten etwa, dass die Hydrierung von Zimtaldehyd in Isopropanol doppelt so schnell verläuft als in Cyclohexan.^[159] Trotzdem wurde in dieser Arbeit aus den folgenden zwei Gründen nicht mit einem Alkohol als Lösemittel gearbeitet:

1. Aufgrund des zuvor diskutierten Problems des gemeinsamen Head Space der HT-Reaktoren musste ein Lösemittel mit hohem Siedepunkt gewählt werden, weshalb die Wahl auf Decan fiel.
2. Bei der Verwendung von Alkoholen als Lösemittel kommt es zu Acetal- und Halbacetalbildung, was die Analytik zusätzlich verkompliziert.

Weiterhin erschwert die viel höhere Citralkonzentration, die in dieser Arbeit verwendet wurde, einen Vergleich der Aktivität der beiden Systeme zusätzlich. Aus all diesen Gründen können die Aktivitäten nicht direkt miteinander verglichen werden.

2.1.11. Konventionelle Reproduktion der katalytischen Aktivität und Desaktivierung von $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ im Batchreaktor

Um Reproduzierbarkeit und Desaktivierung zu prüfen, wurde das aktivste Material der konventionellen Versuche ($\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$) fünf mal nacheinander getestet, wobei der benutzte Katalysator nach jedem Experiment unter N_2 -Atmosphäre mit reinem Decan gewaschen wurde. Hier zeigte sich ein großer Vorteil der hergestellten Materialien, da diese aufgrund ihres Magnetismus leicht mit einem Magneten sedimentiert werden konnten und somit ein Verlust an Katalysator beim Waschen verhindert werden konnte. Abbildung 41 zeigt das Ergebnis des Versuches.

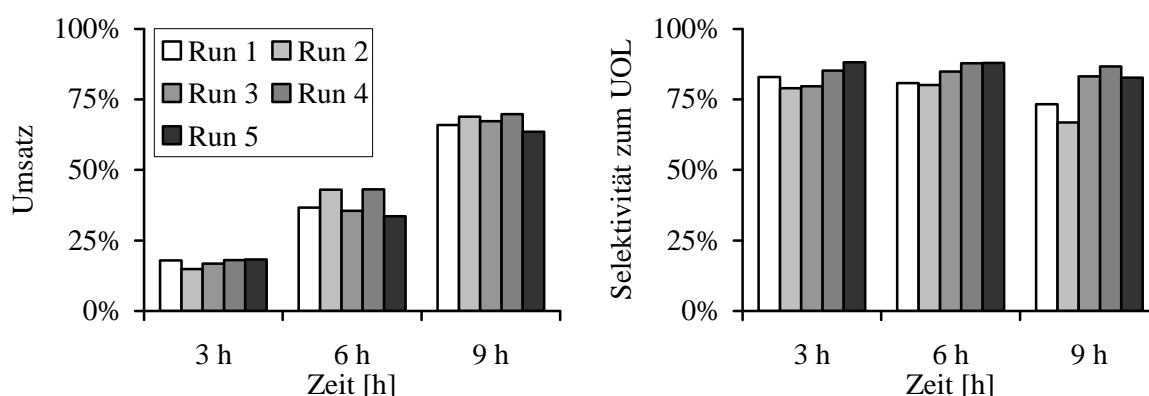


Abbildung 41: Fünfmalige Vermessung von $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ im 300 mL Parr Autoklaven. Reaktionsbedingungen: $p = 80$ bar, $T = 90$ °C.

Aus dem Balkendiagramm in Abbildung 41 ist deutlich zu erkennen, dass es bei mehrfacher Verwendung ein und desselben Materials nicht zu Deaktivierung und Selektivitätsverlust kommt. Insgesamt ist sogar ein Aufwärtstrend im Verlauf der Selektivität zu erkennen, wobei nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, ob dies tatsächlich der Fall war oder lediglich rein statistische Gründe zu diesem Ergebnis führten.

2.1.12. Test auf Massentransportlimitierung nach Madon-Boudart^[160]

Um die Anwesenheit von Stofftransportphänomenen (interne und externe Porendiffusion) bei Gas-fest-flüssig-Reaktionen auszuschließen kann der Madon-Boudart-Test herangezogen werden. Hierbei wird eine Reaktion im Batchreaktor mit unterschiedlichen Katalysatormengen, aber bei ansonst gleichen Bedingungen, wiederholt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Katalysatormenge von 100 bis auf 500 mg in 100 mg Schritten gesteigert, was zu insgesamt 5 Versuchen führte. Abbildung 42 zeigt die drei möglichen Fälle, die bei diesem Test gefunden werden können (links) und das Ergebnis des Madon-Boudart-Tests mit dem aktivsten Katalysator $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ (rechts).

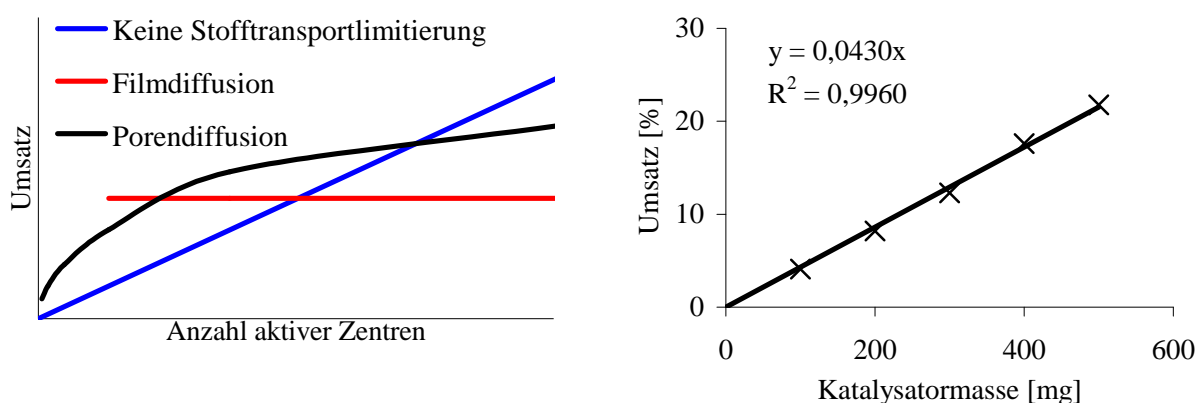


Abbildung 42: Links: Die drei möglichen Fälle, die bei einem Madon-Boudart-Test auftreten können. Rechts: Ergebnis der Vermessung von $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$. Reaktionsbedingungen: $p = 80 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ °C}$, $t = 3 \text{ h}$.

Wie aus Abbildung 42 ersichtlich, liegt im Bereich zwischen 100 und 500 mg Katalysatormasse des aktivsten gefundenen Materials keine Massentransportlimitierung vor. Die aus den konventionellen Versuchen erhaltenen Daten können also direkt miteinander verglichen werden.

2.1.13. Katalysatorcharakterisierung

➤ Röntgenpulverdiffraktometrie- (XRD) und Thermogravimetrieanalysen (TGA)

Da es bei der Vermessung von cobalthaltigen Materialien mit der standardmäßig verwendeten $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung zu starker Fluoreszenzstrahlung kommt, kann entweder mit einem Sekundärmonochromator gearbeitet werden oder es muss mit Strahlung einer anderen Wellenlänge, wie z.B. $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung gearbeitet werden. Die erstgenannte Möglichkeit konnte in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet werden, da die hauptsächlich amorphen Materialien nur geringe kristalline Anteile aufwiesen, was zu sehr schwachen Reflexintensitäten führte. Diese schwachen Signale wurden dann durch den vom Sekundärmonochromator bedingten Intensitätsverlust derart abgeschwächt, dass keine eindeutige Zuordnung mehr möglich war. Daher musste die Strahlenquelle gewechselt werden, um auswertbare Diffraktogramme zu erhalten.

Alle konventionell vermessenen Materialien wurden röntgenographisch in ihrer aktivierten Form untersucht. Dazu wurde zunächst mit jedem Material eine TGA durchgeführt, wobei die Bedingungen denen der normalen Katalysatorvorbehandlung entsprachen. Somit konnten zusätzlich Informationen über den Reduktionsgrad der Materialien gesammelt werden. Anschließend wurden die vorbehandelten Materialien in Lindemann-Kapillaren überführt und röntgenographisch untersucht. Bei allen Materialien wurde als kristalline Cobaltphase α -Cobalt (hexagonal dichteste Packung, hdP) identifiziert. Dies ist laut Literatur^[161] auch die bei Raumtemperatur stabile Phase. Nach 24 stündigem Anlassen von Co_{100} bei 600 °C in N_2 -Atmosphäre, war im Diffraktogramm ein Partikelwachstum zu erkennen, wobei jedoch nicht, wie erwartet, lediglich die Reflexe der α -Cobalt Phase stärker wurden, sondern zusätzlich noch eine neue Phase auftrat. Dabei handelte es sich um β -Cobalt (kubisch flächenzentriert, kfz), was auf den ersten Blick nicht plausibel erschien, da sich dabei um eine Hochtemperaturmodifikation handelt. Abbildung 43 zeigt die beiden Diffraktogramme von Co_{100} wobei einmal die reduzierte Form und einmal die angelassene, reduzierte Form abgebildet ist.

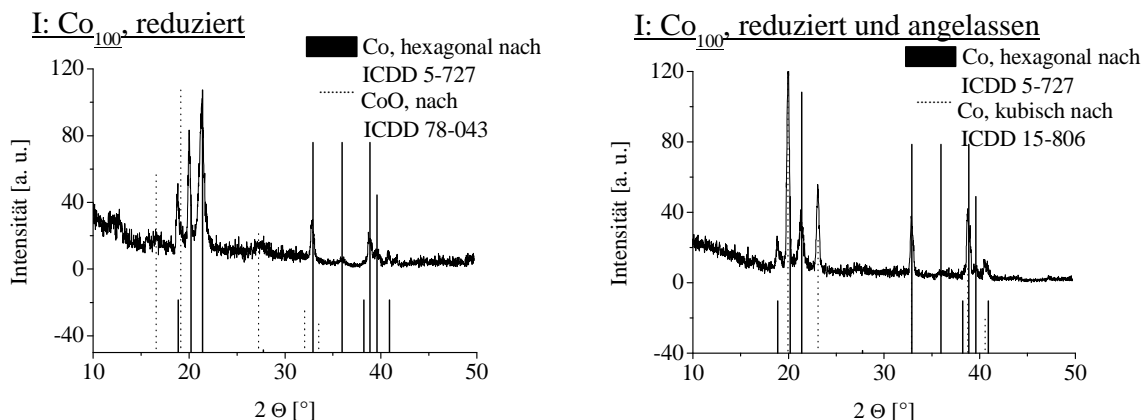


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme von reduziertem Co₁₀₀ vor (I) und nach (II) dem 24 stündigen Anlassen bei 600 °C in N₂-Atmosphäre.

Die Erklärung für diese Beobachtung findet sich in einer Veröffentlichung von Kitakami et al.^[162] Die Gruppe fand heraus, dass es bei Teilchen mit $d < 10$ nm durch den so genannten Partikelgrößeneffekt^[162] zur Bildung der kfz β -Struktur kommt. Im vorliegenden Fall muss sich also amorphes Cobalt durch Sinterprozesse in Kristallite im Nanometerbereich umgewandelt haben.

Weiterhin zeigen die XRD-Messungen, dass mit steigendem Dotierstoffgehalt auch der Anteil an Cobalt(II)-Oxid in den vorbehandelten Katalysatoren ansteigt. Dies korreliert auch mit den TGA-Messungen, in denen der Reduktionsgrad der Proben mit steigendem Anteil an Dotierelement sinkt. Tabelle 8 fasst die Ergebnisse der XRD- und TGA-Messungen zusammen. Die verwendeten Referenzdaten sind aus der Datenbank des *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) entnommen.

Katalysator	RD-Messungen			TGA-Messungen
	Co ₃ O ₄ ICDD 71-816	α -Cobalt ICDD 5-727	CoO ICDD 78-431	vollständige Reduktion?
Co ₁₀₀ , unreduziert	s			-
Co ₁₀₀ ,		s		ja
Co ₉₈ La ₂		ss	s	ja
Co ₉₆ La ₂ Dy ₂		ss	s	ja
Co ₉₈ Si ₂		ss	s	ja
Co ₉₆ Si ₂ Bi ₂	ss		ss	ja
Co ₉₆ Si ₂ Tm ₂	ss		ss	nein
Co ₉₉ Zr ₁		s	s	nein
Co ₉₇ Zr ₁ Bi ₂		s	ss	nein
Co ₉₆ Zr ₃ Bi ₁			s	nein
Co ₉₇ Zr ₁ Na ₂		ss	s	nein
Co ₉₆ Zr ₁ Na ₃		ss	ss	nein
Co ₉₇ Zr ₁ Nb ₂		ss	s	nein
Co ₉₂ Zr ₆ Nb ₂			s	nein
Co ₈₈ Zr ₁₀ Nb ₂		ss	s	nein

Tabelle 8: Ergebnisse der XRD- und TGA-Messungen. Abkürzungen: s: schwach, ss: sehr schwach.

An diesem Punkt ist festzuhalten, dass im Falle der aktiven Materialien keine Korrelation zwischen kristalliner Phase und Selektivität gefunden werden konnte. Kouachi et al. fanden heraus, dass bei geträgerten, reinen Cobaltkatalysatoren die Aktivität mit dem Anteil der α -Cobaltpartikel steigt.^[92] Daher verwundert es nicht, dass die Autoren feststellten, dass große Cobaltpartikel von Nöten sind, um hochaktive Materialien zu erhalten, da bei den kleineren Teilchen der bereits diskutierte Partikelgrößeneffekt zur Bildung der kubischen β -Struktur führt. Da im Falle des bei 400 °C reduzierten Co₁₀₀ trotz der Zunahme der Menge an α -Cobalt (vgl. Abbildung 18) der Umsatz sank, zeigt dass im vorliegenden Fall der ungeträgerten Katalysatoren höchstwahrscheinlich der amorphe Cobaltanteil für die Hydrieraktivität verantwortlich ist.

Alle vermessenen Katalysatoren zeigten eine anisotrope Peakverbreiterung, so dass eine Kristallitgrößenbestimmung nach Debye-Scherrer unmöglich war. Dieser Befund deutet auf eine starke Anisotropie im Gefüge der kristallinen Anteile hin, die durch Versetzungen hervorgerufen wird.

➤ Statisch-volumetrische N₂-Sorption

Die Charakterisierung der Oberfläche und Porenstruktur erfolgte mittels statisch-volumetrischer N₂-Sorption. Die Vermessung der Katalysatoren wurde jeweils am unreduzierten und am reduzierten Material durchgeführt. Hierbei zeigte sich bei der Vermes-

sung der 1. Generation, dass Silicium und Zirkon als strukturelle Promotoren wirken, was in Abbildung 44 deutlich zu erkennen ist.

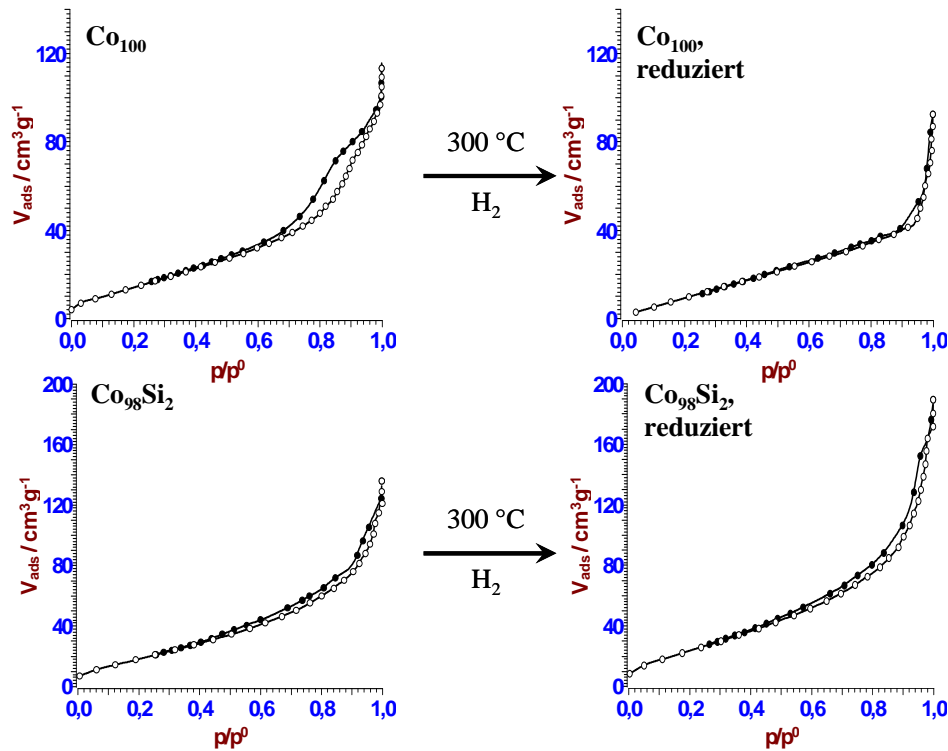


Abbildung 44: N₂-Physisorptionsisothermen von Co₁₀₀ und Co₉₈Si₂ in der unreduzierten Form (links) und in der reduzierten Form (rechts). Die Messungen erfolgten bei -196 °C.

Im Fall des reinen Cobaltkatalysators ist eine deutliche Abnahme der Hysterese und dem damit verbundenen Mesoporenvolumen zu erkennen. Durch Zugabe von 2 mol% Silicium bleibt die Hysterese nicht nur bestehen, sondern wird sogar noch vergrößert. Für Co₉₉Zr₁ wurde ein ähnliches Ergebnis gefunden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine homogene Verteilung dieser beiden Elemente in der Cobaltmatrix, da bei einer Agglomeration der ohnehin schon sehr geringen molaren Anteile an Dotierstoff die Poren nicht derart stabilisiert werden könnten.

Bei der Vermessung von Co₉₈La₂ wurde festgestellt, dass das Porenvolumen zwar durch die Reduktion ebenfalls verringert wurde, jedoch trotzdem absolut gesehen noch deutlich höher ist, als bei Co₉₈Si₂ und Co₉₉Zr₁. Weiterhin wurde bei Zugabe von 2 mol% Lanthan die Oberfläche, verglichen mit Co₁₀₀, mehr als verdoppelt und nach der Reduktion sogar fast vervierfacht. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Messdaten der 1. Generation zusammengefasst.

Katalysator	BET Oberfläche [m ²]		Porenvolumen nach Gurvitch [cm ³ /g]		Mittlerer Poren- radius nach BJH [nm]		Häufigster Poren- radius nach BJH [nm]	
	Oxid	red.	Oxid	red.	Oxid	red.	Oxid	red.
Co ₁₀₀	61	62	0,128	0,072	4,66	1,35	2,60	1,30
Co ₉₉ Zr ₁	65	78	0,136	0,136	4,48	1,82	6,90	1,33
Co ₉₈ Si ₂	77	96	0,140	0,190	4,17	1,83	4,87	1,86
Co ₉₈ La ₂	148	221	0,316	0,235	3,70	1,31	2,81	1,35

Tabelle 9: Ergebnisse der statisch-volumetrischen N₂-Physisorption der 1. Katalysator-generation. Spaltenbezeichnungen: „Oxid“ → unbehandelte Materialien, „red.“ → durch Vorbehandlung reduzierte Materialien.

Bei näherer Betrachtung der Porenradienverteilungen fällt auf, dass bei keinem der vier Oxide eine uniforme und scharfe Verteilung vorliegt, sondern eine Streuung der Porenradien über einen breiten Bereich. Durch die reduktive Vorbehandlung wird die Porenradienverteilung deutlich uniformer, was an den geringen Unterschieden des mittleren und häufigsten Porenradius erkennbar ist. Nach den Resultaten der XRD-Messungen wurde auch keine uniforme Porenverteilung erwartet, denn diese wäre eher für hoch geordnete Stoffe, wie etwa Zeolithe, typisch und nicht für amorphe Materialien.

Insgesamt ist festzustellen, dass durch die Vermessung des reinen Cobaltkatalysators und der Leitsubstanzen der ersten Generation eine strukturelle Stabilisierung nachgewiesen werden konnte. Dies erklärt die deutliche Aktivitätssteigerung der Materialien, da somit aus rein geometrischen Gründen mehr aktive Zentren zugänglich sind.

Die Vermessung der in den konventionellen Tests besten ternären Katalysatoren lieferte keine deutlich abweichenden Ergebnisse, verglichen mit der ersten optimierten Generation. Dies geht aus Tabelle 10 hervor. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Zugabe eines dritten Elements zu einer grundsätzlich andersartigen strukturellen Beeinflussung der Materialien, verglichen mit der vorherigen Generation, geführt hat.

Katalysator	BET Oberfläche [m ²]		Porenvolumen nach Gurvitch [cm ³ /g]		Mittlerer Poren- radius nach BJH [nm]		Häufigster Poren- radius nach BJH [nm]	
	Oxid	red.	Oxid	red.	Oxid	red.	Oxid	red.
Co ₉₆ Si ₂ Bi ₂	78	97	0,172	0,226	5,40	1,68	7,71	1,32
Co ₉₆ Si ₂ Tm ₂	86	128	0,170	0,253	4,18	5,33	4,32	1,35
Co ₉₇ Zr ₁ Bi ₂	75	70	0,172	0,203	5,08	1,73	8,84	1,33
Co ₉₇ Zr ₁ Nb ₂	73	90	0,141	0,189	4,51	1,79	5,77	1,66
Co ₉₆ La ₂ Dy ₂	120	185	0,27	0,244	4,20	1,49	3,21	1,38

Tabelle 10: Ergebnisse der statisch-volumetrischen N₂-Physisorption der 2. Katalysator-generation. Spaltenbezeichnungen: „Oxid“ → unbehandelte Materialien, „red.“ → durch Vorbehandlung reduzierte Materialien.

➤ Statisch-volumetrische Wasserstoffchemisorption

Die statisch-volumetrische Wasserstoffchemisorption wurde in Anlehnung an DIN 66136 durchgeführt. In der folgenden Abbildung ist das Ergebnis einer solchen Messung am Beispiel von $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ dargestellt.

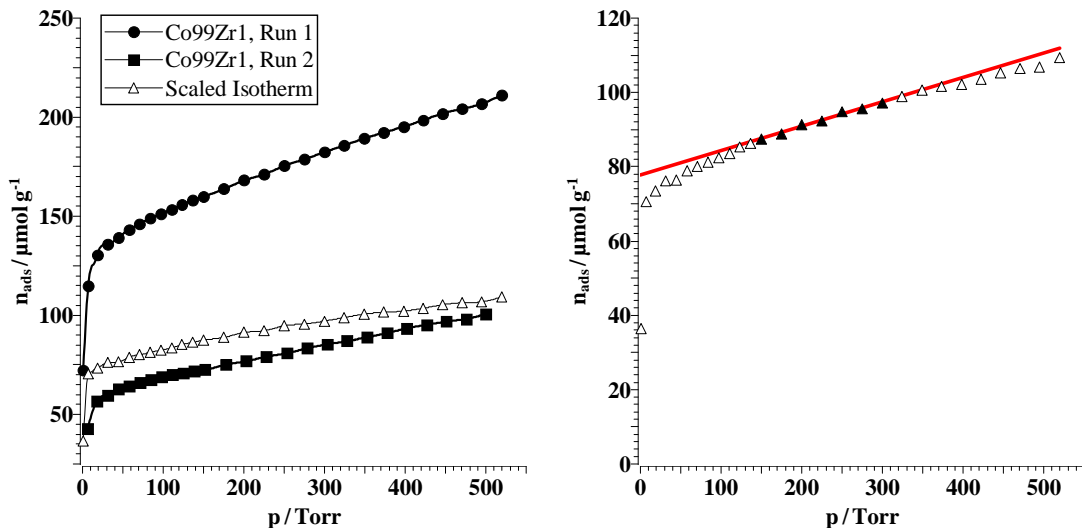


Abbildung 45: Chemisorptionsmessungen an $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ (links) und Extrapolation zu $p = 0$ torr an der resultierenden Isothermen (rechts).

Um die aktive Metalloberfläche mit statisch-volumetrischer Chemisorption zu bestimmen müssen zwei Messungen durchgeführt werden. Zuerst muss eine Messung der reduzierten und vorbehandelten Probe angefertigt werden, wobei sowohl die chemisorbierte als auch die physisorbierte Gasmenge registriert wird. In Abbildung 45 ist diese als „Run 1“ bezeichnet. Anschließend wird bei Raumtemperatur evakuiert, um die physisorbierten Moleküle zu entfernen. Dann erfolgt eine zweite Messung („Run 2“), die nun nur dem physisorbierten Anteil an Gasmolekülen entspricht. Durch Differenzbildung der beiden Messungen erhält man eine Typ I Isotherme, die lediglich der chemisorbierten Menge entspricht. Diese ist in Abbildung 45 als „Scaled Isotherm“ betitelt und im rechten Diagramm vergrößert dargestellt. Führt man nun im linearen Bereich dieser Isotherme eine Extrapolation zu $p = 0$ torr durch, so lässt sich die Monolagenkapazität am Schnittpunkt mit der Ordinate bestimmen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen einiger Materialien des aktivsten und selektivsten System CoZr aufgelistet.

Katalysator	$V_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ [cm ³ /g]	$n_{\text{mon}}(\text{H}_2)$ [μmol/g]	S_{Me} [m ² /g]	Dispersität
Co ₁₀₀	0,491	21,885	1,71	0,29%
Co ₉₉ Zr ₁	1,742	77,733	6,09	1,99%
Co ₉₇ Zr ₁ Bi ₂	0,527	23,500	1,84	0,34%
Co ₉₇ Zr ₁ Nb ₂	0,381	16,993	1,33	0,27%

Tabelle 11: Ergebnisse der statisch-volumetrischen H₂-Chemisorption einiger Katalysatoren. Abkürzungen: V_{ads} : adsorbiertes Gasvolumen, n_{mon} : Monoschichtkapazität, S_{Me} : Metalloberfläche.

Beim eingehenden Studium der in Tabelle 11 aufgelisteten Messergebnisse wird deutlich, dass sich die Dispersität von Cobalt durch die Zugabe von 1 % Zirkon um den Faktor 6,9 erhöhen ließ. Diese Beobachtung korreliert mit der starken Aktivitätserhöhung, die in den konventionellen Messungen gefunden wurde. Auffällig ist jedoch, dass durch Zugabe von Bismuth und Niob wieder ein Abfall der Dispersität auf Messwerte, die in der Größenordnung des zuvor vermessenen reinen Cobalts liegen. Daher musste an diesem Punkt angenommen werden, dass die Materialien unterschiedliche Arten von aktiven Zentren besitzen müssen. Anders wäre die Verbesserung der Katalysatoreigenschaften zwischen Co₁₀₀ und Co₉₇Zr₁Bi₂ oder Co₉₇Zr₁Nb₂ nicht zu erklären. Daher wurden zusätzlich Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen angefertigt.

➤ Temperaturprogrammierte H₂-Desorption (TPD)

Rodrigues und Bueno^[131] fanden durch H₂-TPD-Messungen vier verschiedene Zentren an einem Co/Al₂O₃ Katalysator. Diese bezeichneten die Autoren wie in der nachfolgenden Abbildung gezeigt mit α , β , γ und σ .

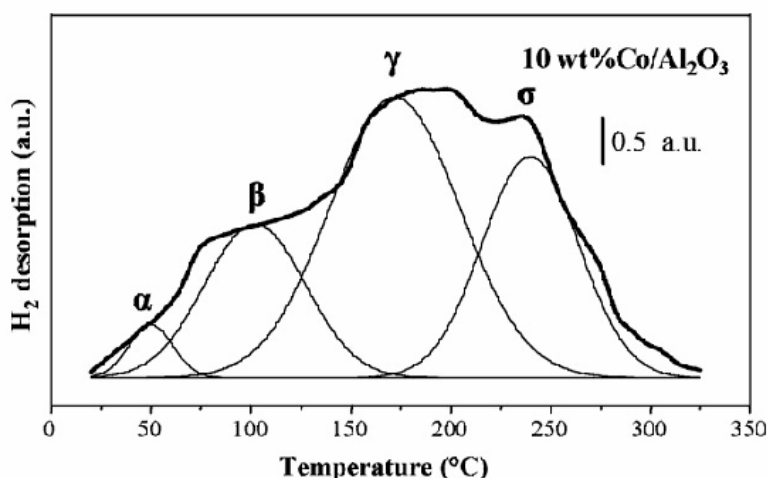


Abbildung 46: H₂-TPD-Profil eines Co/Al₂O₃ Katalysators aus Literatur^[131], Heizrate: 10 °C/min.

Die Autoren fanden, dass die Aktivität des Katalysators bei der Hydrierung von Crotonaldehyd steigt, wenn im Verhältnis gesehen mehr β -Zentren vorhanden sind. Dies sollte auch bei den Materialien in der vorliegenden Arbeit der Fall sein. Wie jedoch schon aus den Chemisorptionsmessungen zu vermuten war, waren die desorbierten Mengen an H_2 auch bei Katalysatormassen von 200 mg zu gering, um mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert zu werden. Dies ist in Abbildung 47 zu erkennen.

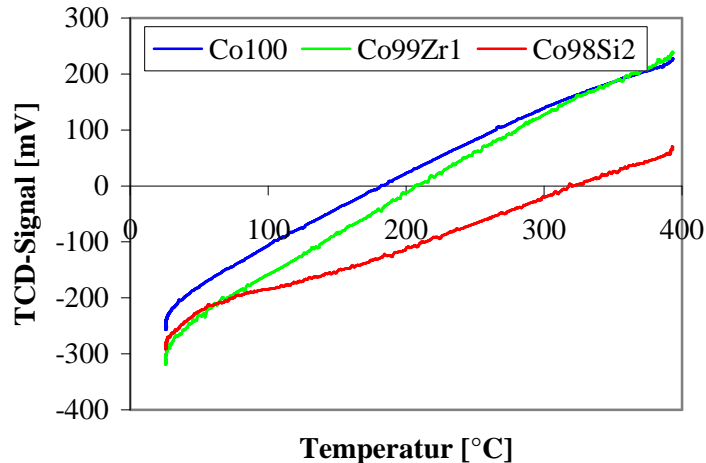


Abbildung 47: TPD-Verläufe der Proben Co_{100} (81 mg), $Co_{99}Zr_1$ (80 mg) und $Co_{98}Si_2$ (222 mg), Heizrate = $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $20\text{ mL}/\text{min}$ Argon.

Mit den durchgeführten TPD-Messungen war es also nicht möglich, exaktere Aussagen über die verschiedenen aktiven Zentren der Cobaltkatalysatoren zu treffen. Der beobachtete lineare Anstieg der Signale wurde durch einen Drift der Basislinie des WLD verursacht.

➤ Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die hergestellten Materialien konnten nicht mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht werden, da die amorphen Teilchen unter der Einwirkung des hochenergetischen Elektronenstrahls zu sintern begannen. Daher musste auf REM zurückgegriffen werden, wobei Elektronen geringerer kinetischer Energie benötigt werden. In der REM werden typischerweise Beschleunigungsspannungen (BS) im Bereich von 8 bis 30 kV verwendet, wohingegen in der TEM Spannungen 80-400 kV üblich sind.^[163]

Weiterhin konnten nur die nicht aktivierten Materialien vermessen werden, da bei dem vorhandenen Gerät keine Möglichkeit bestand, Proben ohne Luftkontakt einzuschleusen. Abbildung 43 zeigt die Sekundärelektronenaufnahmen (SEI) von $Co_{98}Si_2$ und $Co_{99}Zr_1$.

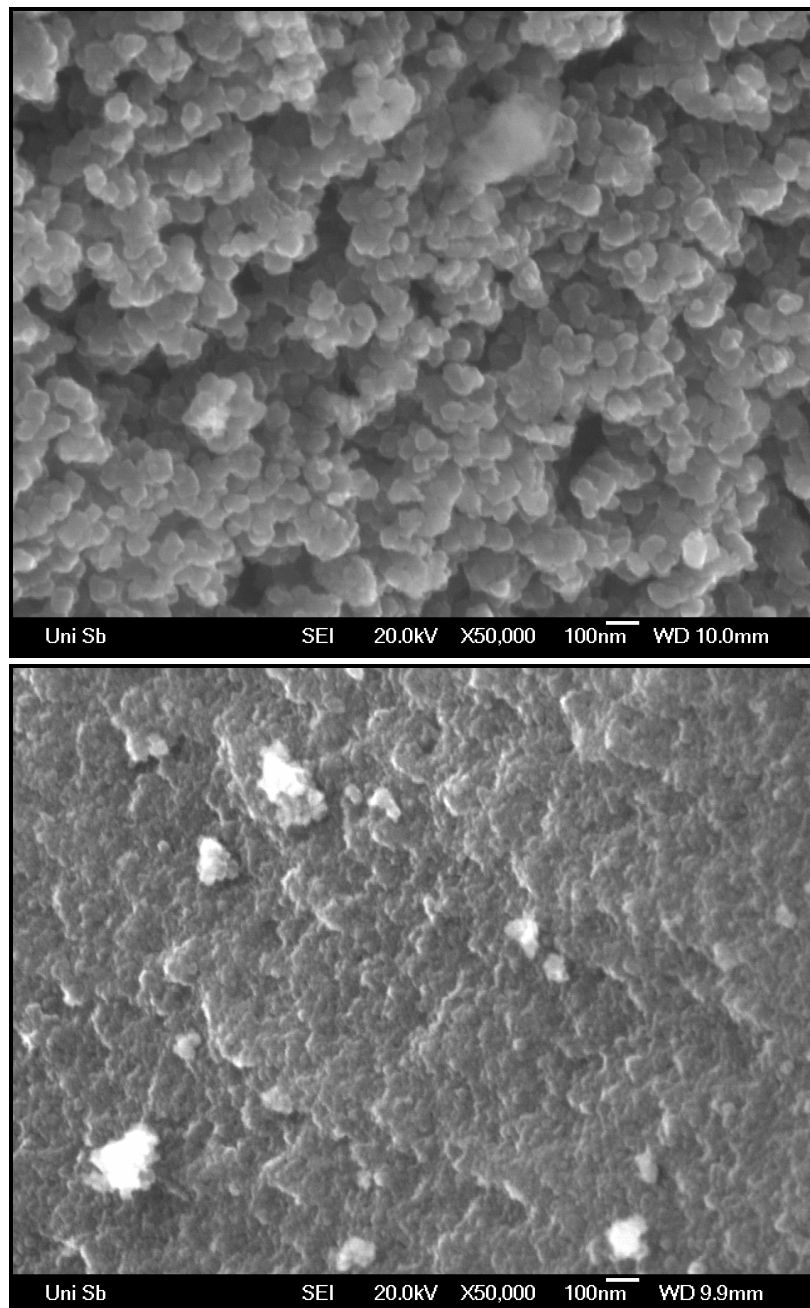


Abbildung 48: Sekundärelektronen REM-Aufnahmen von $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ (oben) und $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$ (unten). Abkürzungen: X: Vergrößerung, SEI: Sekundärelektronenaufnahme, WD: Arbeitsabstand (working distance).

Obwohl für beide Materialien in den N_2 -Adsorptionsmessungen vergleichbar große Oberflächen und Porenvolumen gefunden wurden, stellt sich die abgebildete Mikrostruktur beider Materialien sehr unterschiedlich dar. Während bei $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ hauptsächlich sphärische Partikel im Bereich von 10-100 nm gefunden wurden, ist die Oberfläche von $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$ weitaus homogener.

Von großem Interesse für diese Arbeit war die Frage, ob die Dotierstoffe homogen über das gesamte Material verteilt sind. Deshalb wurde ein Mapping mittels energiedispersiver

Röntgenspektroskopie (EDX) angefertigt. Hierzu wurde exemplarisch das Material $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$ vermessen. Aufgrund der starken Oberflächenstrukturierung war eine Vermessung ohne Korrektur der Topographie nicht möglich. Daher wurde das Material, wie bei einer metallurgischen Probenpräparation, in Epoxidharz eingebettet und ein Anschliff hergestellt. Auf diese Weise konnte eine plane Oberfläche erhalten werden. Mit der so präparierten Probe wurde ein Mapping für die Elemente Cobalt und Silicium durchgeführt.

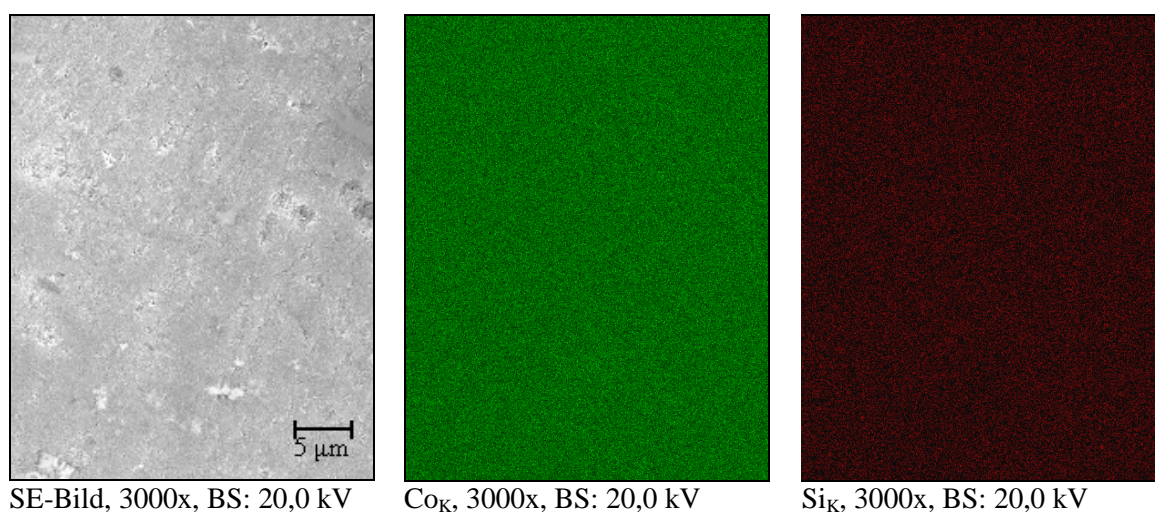


Abbildung 49: Ergebnisse des EDX-Mappings des Katalysators $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$. Links: SEI des vermessenen Bereichs; Mitte: Falschfarbendarstellung des $\text{Co}_{K\alpha}$ -Mappings; Rechts: Falschfarbendarstellung des $\text{Si}_{K\alpha}$ -Mappings.

Bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV ist der Austrittsbereich der Röntgenstrahlung etwa 1 µm breit.^[163] Daher kann auch lediglich eine Aussage über die Homogenität in diesem Maßstab gegeben werden. Aus den beiden Falschfarbenbildern in Abbildung 49 ist deutlich erkennbar, dass sich die Verteilung von Silicium über den gesamten Mapping-Bereich homogen darstellt. Zusammen mit den Ergebnissen aus den statisch-volumetrischen N_2 -Adsorptionsmessungen zeigt diese Messung also, dass das zudotierte Silicium gleichmäßig in der Cobaltmatrix verteilt ist.

2.2. Ergebnisse und Diskussion – Decarboxylierungen

2.2.1. Entwicklung eines HT-Arbeitsablaufes für die Flüssigphasendecarboxylierung

Wie schon bei den Selektivhydrierungen musste auch in diesem Fall ein möglichst schneller, effizienter und verlässlicher HT-Arbeitsablauf entwickelt werden. Dieser ist in Abbildung 50 skizziert.

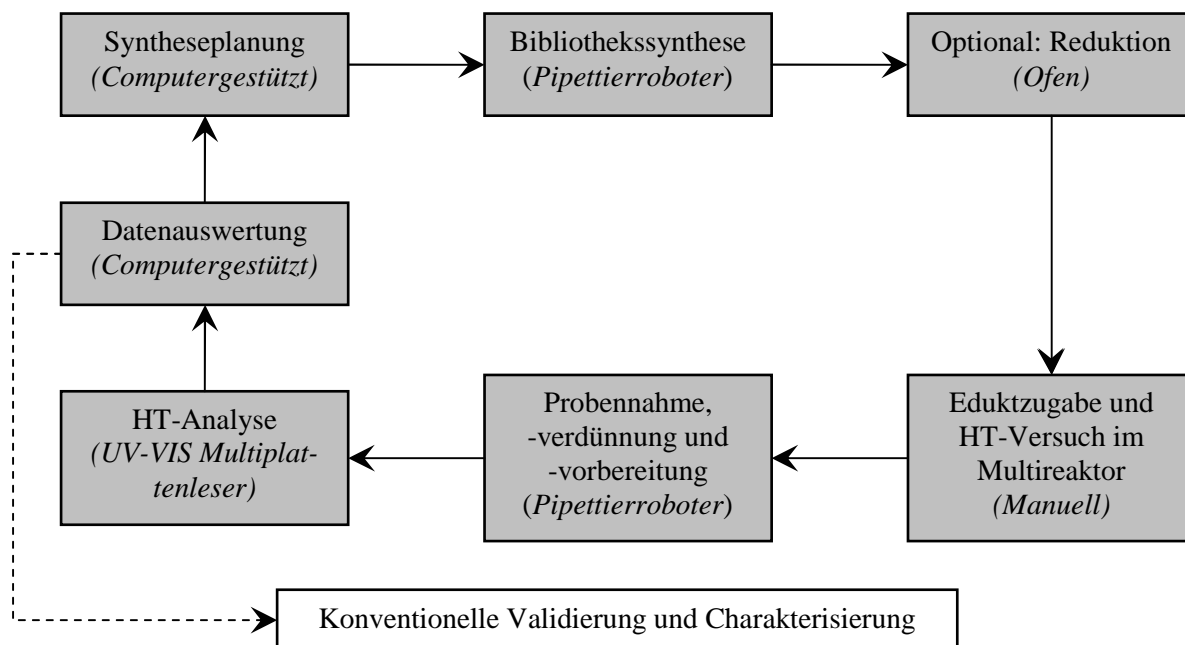


Abbildung 50: HT-Arbeitsablauf der Flüssigphasenhydrierungen

Die Punkte Syntheseplanung, Bibliothekssynthese, Reduktion und Datenauswertung wurden in der gleichen Weise wie im ersten Teil dieser Arbeit durchgeführt und bereits unter 2.1.1 diskutiert. Alle anderen Schritte werden im Folgenden erläutert.

➤ Eduktzugabe und HT-Versuch im Multireaktor

Um den Zeitaufwand eines Versuches möglichst gering zu halten wurden die GC-Gläschen, in denen die Katalysatoren synthetisiert wurden, auch gleichzeitig als Reaktionsgefäße für die spätere Testung verwendet. Dies hatte den Vorteil, dass auf ein Umfüllen der Materialien verzichtet werden konnte und somit ein manueller Zwischenschritt entfiel. Dazu musste jedoch zunächst ein passender Reaktorblock entwickelt werden, der es erlaubte eine möglichst große Zahl an Proben parallel zu temperieren, wobei gleichzeitig die Durchmischung der Proben und der Rückfluss des verdampften Lösemittels zu gewährleisten war. Diese Anforderungen wurden von einem neu entworfenen Reaktorsystem, das in Abbildung 51 dargestellt ist, erfüllt.

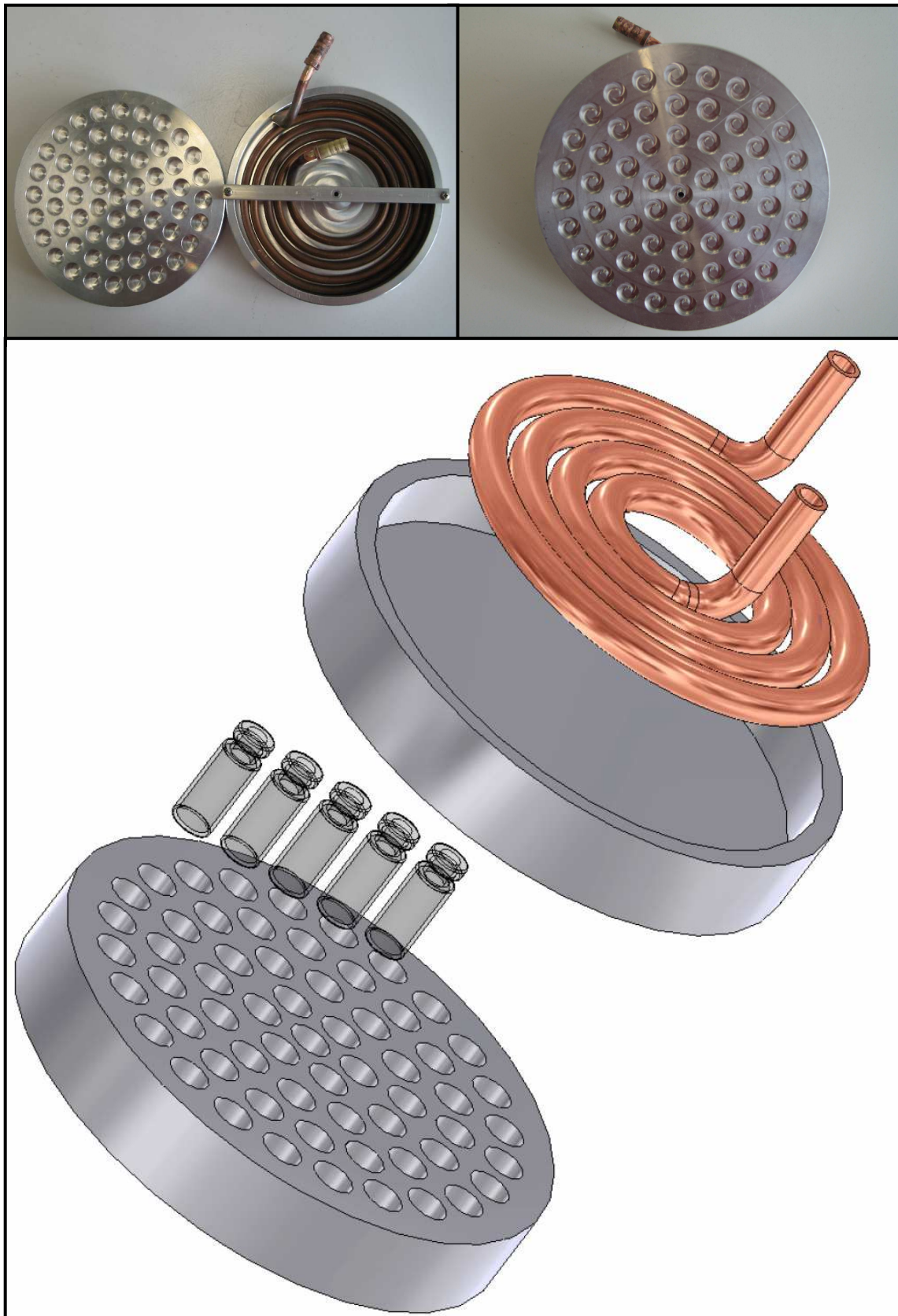


Abbildung 51: Bilder und Explosionszeichnung des entwickelten Reaktorblocks.

Oben links: Reaktorunterteil mit Deckel.

Oben rechts: Rückseite des Oberteils.

Unten: Explosionszeichnung des Reaktors.

Wie auf den Bildern zu erkennen ist, besteht das Unterteil aus einem Aluminiumblock (d = 150 mm, h = 20 mm), in den 61 Löcher in konzentrischer Anordnung gefräst sind. Jedes Loch bietet jeweils Platz für exakt ein GC-Gläschen. In den Deckel wurden in gleicher Geometrie Löcher mit herausragenden Zapfen gefräst. Somit muss nach dem einbringen der GC-Gläschen in den Reaktorunterteil lediglich der Deckel aufgesetzt werden, um diese zu verschließen. Abbildung 52 zeigt ein Bild des zusammengebauten Reaktors.

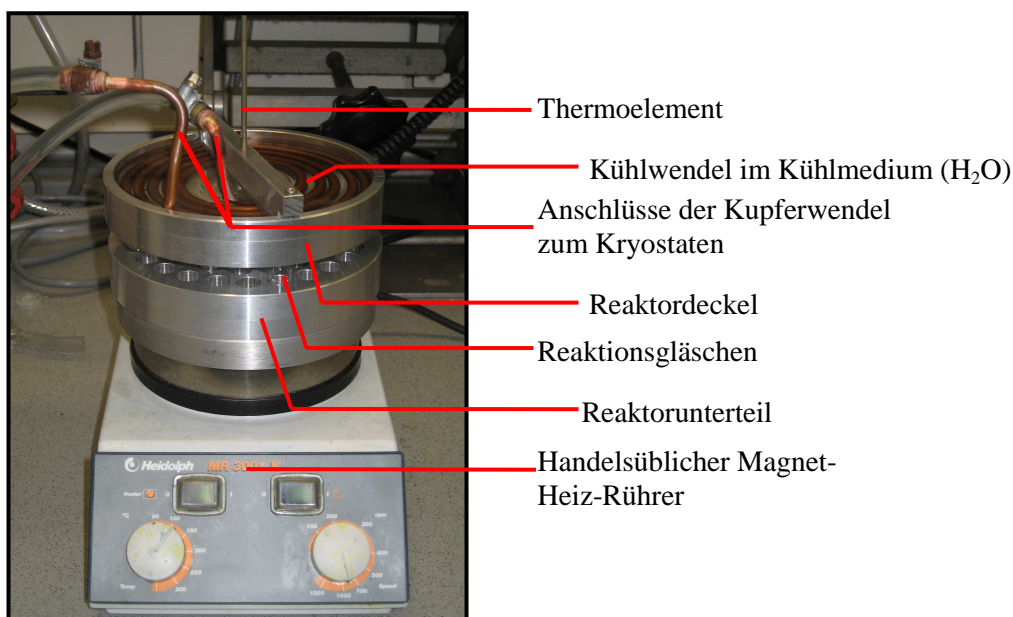


Abbildung 52: Bild des zusammengebauten Reaktors.

Das Oberteil des Reaktors ist auf der Rückseite hohl und kann mit Flüssigkeit gefüllt werden, um einen besseren Wärmeübergang von der Kupferwendel, die mit einem Kryostaten verbunden werden kann, zu gewährleisten. In der Mitte des Deckels befindet sich ein Bohrung, durch die ein Thermoelement zum Loch im Zentrum des Reaktorblocks geführt werden kann, um eine interne Temperaturkontrolle zu erlauben. Damit das Kühlmedium nicht durch diese Öffnung fließen kann, wird eine Hülse mit einer Kopfdichtung am unteren Ende durch einen abnehmbaren Aluminiumstab festgeklemmt. Durch den so erhaltenen Kanal kann das Thermoelement des Magnetrührers problemlos in den mittleren Reaktor vorgeschoben werden. Weiterhin sind in den Reaktordeckel Zapfen gefräst, die nach dem Zusammenbauen in die Gläschen ragen und somit als Rückflusskühler dienen. Dies ist im vergrößerten Ausschnitt der Schnittzeichnung in Abbildung 53 deutlich erkennbar.

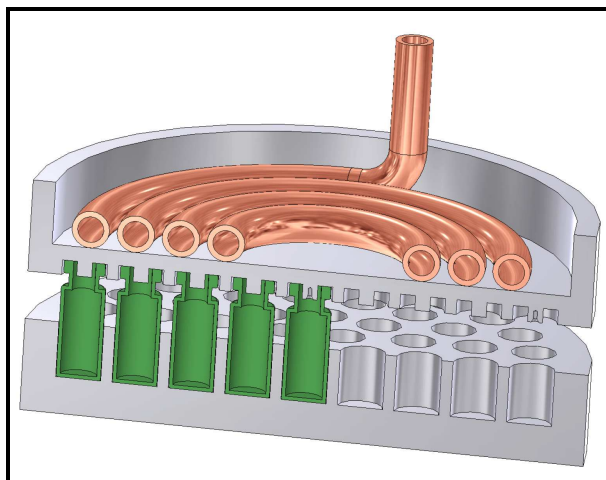


Abbildung 53: Vergrößerter Ausschnitt der Schnittzeichnung des zusammengebauten Reaktors.

Die Durchmischung und Heizung erfolgt durch einen handelsüblichen Magnet-Heizrührer. Mit der Entwicklung dieses einfachen Systems ist es also gelungen, einen Reaktorblock zu bauen, der mit einer laborüblichen Ausstattung betrieben werden kann und gleichzeitig kostengünstig in der Herstellung ist.

Zur Durchführung einer HT-Messung wurden die GC-Gläschen mit den synthetisierten Oxiden in den Block gestellt und unter Zuhilfenahme einer Multipipette mit einer Lösung des Edukts gefüllt. In die Mitte des Blocks wurde ein Gläschen mit reinem Lösemittel gestellt, als Reaktor für die interne Temperaturkontrolle. In jedes Gläschen wurde ein Rührfisch gegeben, das Oberteil des Blocks aufgesetzt, und das Thermoelement des Heizrührers bis in die Flüssigkeit des Kontrollreaktors vorgeschoben. Heizung, Rührer und Kryostat wurden gestartet, wobei die Reaktionszeit ab dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 120 °C gemessen wurde. Die Temperaturhomogenität stellte sich nach ca. 30 min ein.

Nach den ersten Versuchen zeigte sich, dass die Oberflächenpolarität der verwendeten GC-Gläschen für das Funktionieren des Systems eine entscheidende Rolle spielte. Bei der Verwendung von Gläschen, auf deren Oberfläche das Reaktionsgemisch eine Spreitung zeigte, zog sich dieses aufgrund von Kapillarkräften an der Gefäßwand bis zu den Rückflusskühlern hoch und es kam zu Eduktverkrustungen am Deckel. Daher musste eine Reihe unterschiedlicher Gläschen getestet werden, bis schließlich ein mit den *crimp top vials* von *Thermo Scientific* (2,5 mL, 12x32 mm, Part Number: 60180-503) ein Glas gefunden wurde, das durch die Reaktionsmischung nicht benetzt wurde. Die notwendige Voraussetzung der nicht Benetzbarkeit der Reaktorwand verlangt also je nach verwendetem Löse-

mittel verschiedene Reaktionsgefäße, um ein einwandfreies funktionieren des Reaktors zu garantieren.

➤ Probennahme, -verdünnung und -vorbereitung

Alle Schritte, bei denen Flüssigkeiten gehandhabt werden mussten, wurden mit einem *Zinsser Lissy* Pipettierroboter durchgeführt. Nach der Entnahme wurden die Proben verdünnt und ein Aliquot in eine 96-Well Multititerplatte überführt. Der Zugabe eines Puffers folgte eine UV-VIS spektroskopische Vermessung der Proben.

➤ HT-Analyse

Die HT-Analyse erfolgte vollautomatisch in einem *Biotek PowerWave XS* UV-VIS Spektrometer. Da dieses Gerät über eine Xenonblitzlichtlampe und einen schnellen Monochromator verfügte, war die Vermessung einer Multititerplatte über den gesamten Spektralbereich extrem schnell und flexibel. Die Analysenzeit für eine gesamte Bibliothek betrug lediglich einige Minuten. Abbildung 54 zeigt ein Bild des verwendeten Spektrometers, sowie eine gefüllte 96-Well Mikrotiterplatte.

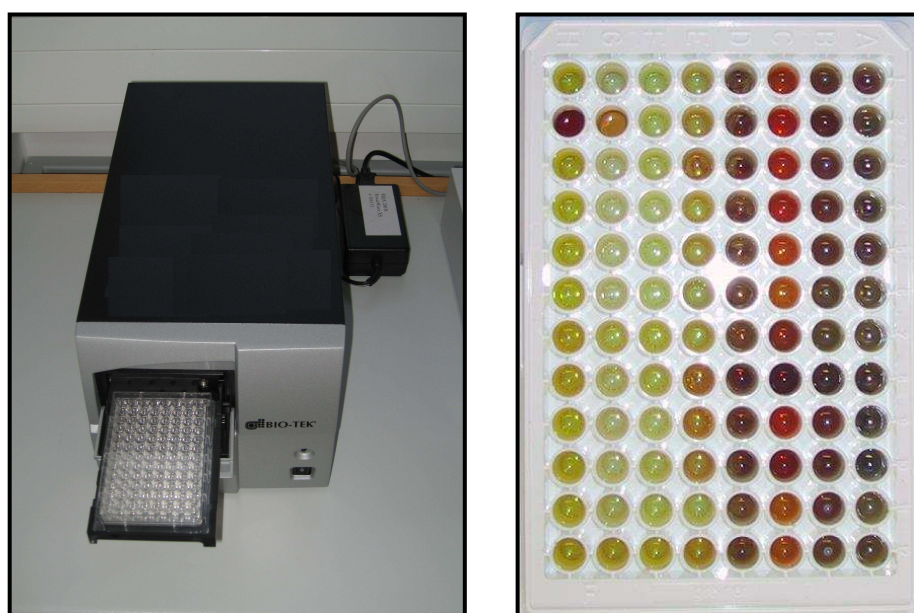


Abbildung 54: Links: Bild des *Biotek PowerWave XS* UV-VIS Spektrometers.
Rechts: Bild einer gefüllten 96-Well Mikrotiterplatte.

2.2.2. Entwicklung der Modellreaktion

Um den Reaktionsverlauf UV-VIS spektroskopisch beobachten zu können, musste zunächst ein geeignetes Modellsystem entwickelt werden. Da sich das UV-VIS Spektrum der häufig für Decarboxylierungen verwendeten 2-Nitrobenzoesäure nur gering von dem des dabei entstehenden Nitrobenzols unterscheidet, konnte dieses System nicht verwendet werden. Es

musste daher eine andere Substanz gesucht werden, die diesem Anspruch genüge trug und gleichzeitig auch noch leicht decarboxylierbar war. Diese Substanz wurde nach der Testung von mehr als 50 Farbstoffen mit der Verbindung Methylrot (2-(4-Dimethylaminophenylazo)-benzoesäure) gefunden, das sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie 2-Nitrobenzoesäure decarboxylieren lässt, wobei die Verbindung Methylgelb (Buttergelb, 4-Dimethylaminoazobenzol) entsteht. Für die Reaktion ist nicht einmal die Zugabe einer Base zur Bildung des Carboxylates notwendig, da diese mit der Aminfunktion direkt im Molekül selbst vorhanden ist. Ein erster Blick auf die UV-VIS Spektren dieser beiden Verbindungen zeigte, dass diese eine ebenso starke Ähnlichkeit besitzen wie die von 2-Nitrobenzoesäure und Nitrobenzol. Die Besonderheit dieses Systems liegt jedoch in der Tatsache, dass beide Verbindungen in der Analytik als Indikatoren verwendet werden. So besitzt jede der Substanzen sowohl eine rote, protonierte als auch eine gelbe, deprotonierte Form, wobei Methylrot einen Umschlagsbereich bei einem pH-Wert von 4,4 bis 6,0 hat, Methylgelb verändert seine Farbe im Bereich von pH 2,9 bis 4,0.^[164] Stellt man nun vor der UV-VIS Messung einen pH-Wert ein, der im Fenster zwischen den beiden Umschlagsbereichen liegt so können die Substanzen im Spektrum voneinander getrennt werden. Dazu wurde in dieser Arbeit ein Essigsäure/Acetat-Puffer verwendet. Durch diesen einfachen Trick war es nun möglich eine spektroskopische Quantifizierung der Substanzen durchzuführen. Abbildung 55 zeigt die UV-VIS Spektren von Methylrot und Methylgelb ohne und mit Puffer.

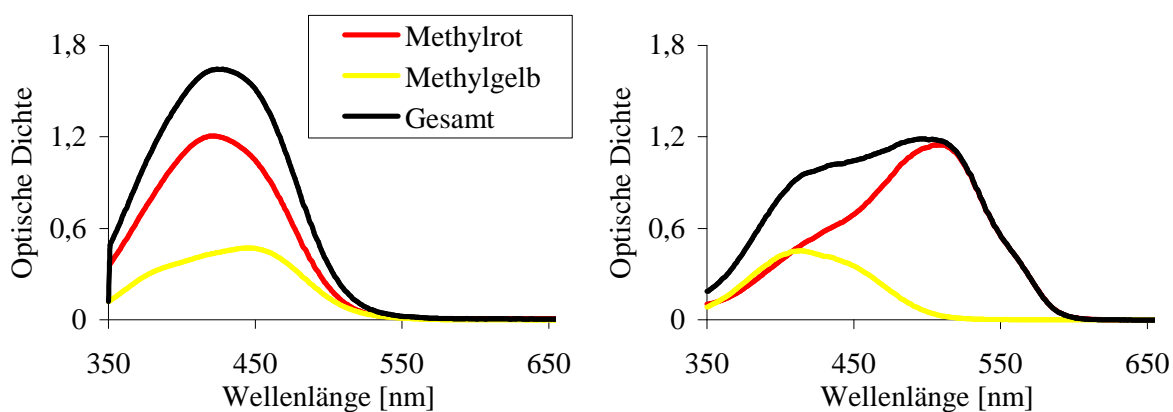


Abbildung 55: UV-VIS Spektren der Substanzen Methylrot und Methylgelb. Links: pH = 7, Rechts: pH = 4,4.

Das Absorptionsmaximum für Methylgelb wurde bei einer Wellenlänge von $\lambda = 415$ nm und für Methylrot bei $\lambda = 510$ nm gefunden. Durch das Ansetzen einer Verdünnungsreihe mit beiden Substanzen, gefolgt von UV-VIS-Messungen mit den Wellenlängen der Absorptionsmaxima, wurde für die Farbstoffe der lineare Lambert-Beer Bereich bei Konzentrationen zwi-

schen $1,6 \cdot 10^{-6}$ und $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L gefunden. Bei höheren Konzentrationen war das Lambert-Beersche Gesetz nicht mehr erfüllt. Daher wurden alle in dieser Arbeit analysierten Proben auf eine Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L verdünnt, bevor die Pufferzugabe erfolgte.

Die Extinktion für beide Messwellenlängen setzt sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gemäß den nachfolgenden Gleichungen additiv aus den Extinktionen beider Farbstoffe zusammen^[165].

$$\begin{array}{l} E_{415nm} = E_{415nm,A} + E_{415nm,B} = [(\epsilon_{415nm,A} \cdot c_A) + (\epsilon_{415nm,B} \cdot c_B)] \cdot d \\ E_{510nm} = E_{510nm,A} + E_{510nm,B} = [(\epsilon_{510nm,A} \cdot c_A) + (\epsilon_{510nm,B} \cdot c_B)] \cdot d \end{array}$$

- mit: $E_{\lambda,i}$: Extinktion bei der Wellenlänge λ der Substanz i
 $\epsilon_{\lambda,i}$: molarer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ der Substanz i
 c_i : Konzentration der Substanz i
 A,B : Komponenten Methylrot (A) und Methylgelb (B)
 d : Schichtdicke

Somit ergibt sich ein System von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Da die Schichtdicke d eine Konstante darstellt, kann das Gleichungssystem mit Kenntnis der vier molaren Extinktionskoeffizienten durch die Anwendung der Cramerschen Regel über die Determinanten mit den nachfolgenden Gleichungen gelöst werden.^[166]

$$\begin{array}{l} c_A = \frac{\begin{vmatrix} E_{415nm} & \epsilon_{415nm,B} \\ E_{510nm} & \epsilon_{510nm,B} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon_{415nm,A} & \epsilon_{415nm,B} \\ \epsilon_{510nm,A} & \epsilon_{510nm,B} \end{vmatrix}} \\ \Leftrightarrow c_B = \frac{(E_{415nm} \cdot \epsilon_{510nm,B} - E_{510nm} \cdot \epsilon_{415nm,B})}{(\epsilon_{415nm,A} \cdot \epsilon_{510nm,B} - \epsilon_{510nm,A} \cdot \epsilon_{415nm,B})} \end{array} \quad \begin{array}{l} c_B = \frac{\begin{vmatrix} \epsilon_{415nm,A} & E_{415nm} \\ \epsilon_{510nm,A} & E_{510nm} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon_{415nm,A} & \epsilon_{415nm,B} \\ \epsilon_{510nm,A} & \epsilon_{510nm,B} \end{vmatrix}} \\ \Leftrightarrow c_B = \frac{(\epsilon_{415nm,A} \cdot E_{510nm} - \epsilon_{510nm,A} \cdot E_{415nm})}{(\epsilon_{415nm,A} \cdot \epsilon_{510nm,B} - \epsilon_{510nm,A} \cdot \epsilon_{415nm,B})} \end{array}$$

Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass diese auf beliebig viele Komponenten ausgedehnt werden kann. Zur Bestimmung der vier Extinktionskoeffizienten mussten lediglich die zuvor hergestellten Verdünnungsreihen im Lambert-Beer-Bereich bei den zwei unterschiedlichen Wellenlängen vermessen werden und die Extinktion gegen die Konzentration aufgetragen werden. Die erhaltenen Kurven finden sich in Abbildung 56. Nach einem linearen Fit der Messdaten konnten die benötigten Werte aus der Steigung der Regressionsgeraden abgelesen werden.

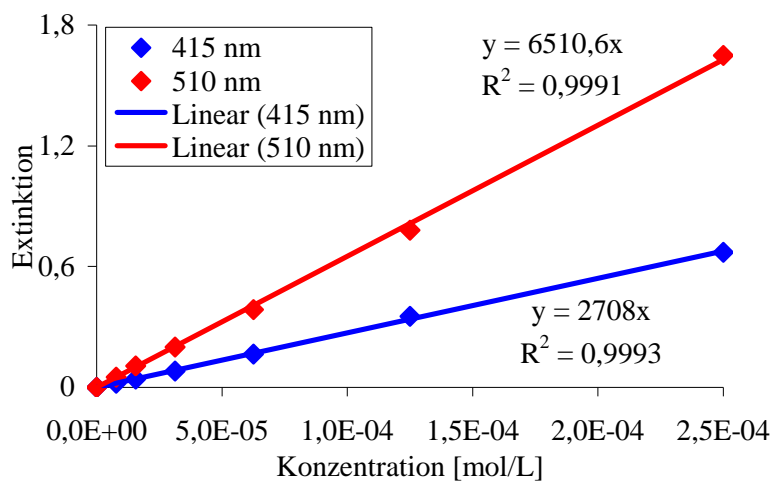
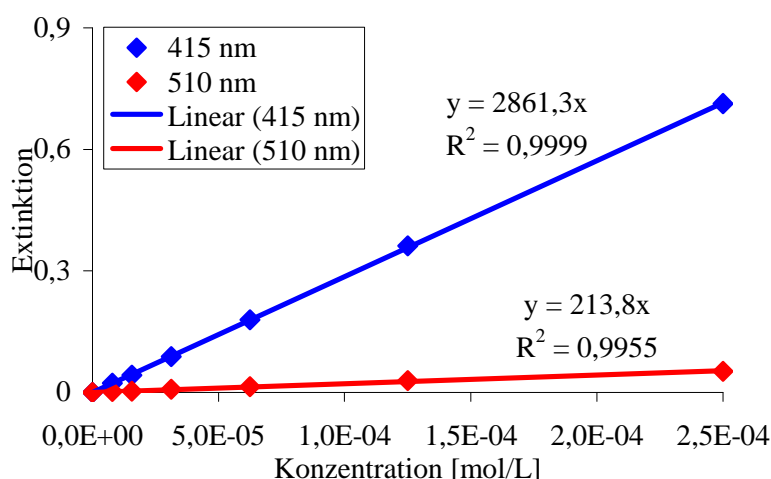
Kalibrierkurven von Methyrot**Kalibrierkurven von Methylgelb**

Abbildung 56: Messkurven zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Methylrot und Methylgelb bei den beiden Maximumwellenlängen 415 und 510 nm.

Somit konnten die Konzentrationen in den nachfolgenden Messungen durch einfaches Einsetzen der gemessenen Extinktionen in die zuvor gezeigten Gleichungen berechnet werden und mit der Kenntnis dieser war die Umsatzbestimmung möglich.

Parallel zur UV-VIS Spektroskopie wurde der Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie (DC) beobachtet. Dazu wurde jeweils eine Probe der Produktmischung mit dem Pipettierroboter auf Normalphasen-Silicagelplatten pipettiert. Diese Methode hatte den Vorteil, dass nach der Entwicklung aufgrund der hohen Konzentration des Edukts auch Spuren von Produkt sichtbar wurden, die mit UV-VIS Spektroskopie alleine nicht sichtbar gewesen wären. Als Lösemittel wurden 10 % Essigester in Hexan verwendet. Dabei verblieb das polare Methylrot auf dem Startpunkt und Dimethylgelb wanderte mit einem Ratio-to-Front Wert (r_F -Wert) von

0,27. Auf diese Weise konnte vorab abgeschätzt werden, ob überhaupt eine Umsetzung des Edukts stattgefunden hatte und ob eine exakte Quantifizierung nötig war, was bei negativen Ergebnissen den Zeit- und Materialaufwand für die Probenvorbereitung einsparte. Bei der Durchführung der ersten Experimente fiel auf, dass sich bei der Decarboxylierung von Methylrot Spuren eines gelben Nebenprodukts bildeten, die auf der DC-Platte mit einem r_F -Wert von 0,11 wanderten. Zur Isolation dieser Substanz wurde eine präparative DC angefertigt. Eine weitere Aufreinigung erfolgte durch präparative Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Zur Strukturaufklärung wurde mit ^{13}C und ^1H -Kernspinmagnetresonanz (NMR) sowie Massenspektrometrie (MS) gearbeitet. Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei der Verbindung um demethyliertes Buttergelb handelte. Dieses wird laut Fasani et al. nach dem in Abbildung 57 Mechanismus gebildet.^[167]

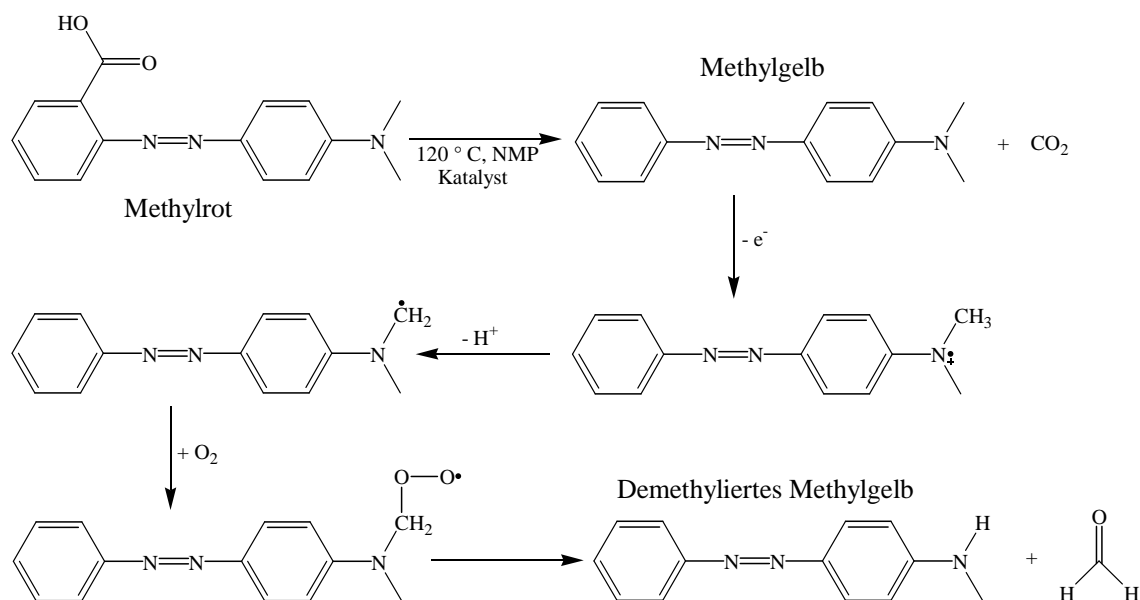


Abbildung 57: Reaktionsschema der Bildung des demethylierten Nebenproduktes bei der Decarboxylierung von Methylrot nach Fasani et. al.^[167].

Dieser Mechanismus zeigt, dass die Bildung des Nebenprodukts bei der untersuchten Reaktion nicht völlig vermeidbar war, da auch bei dieser ein oxidativer Schritt beinhaltet ist. Die Mengen dieses Nebenproduktes waren jedoch so gering, dass im UV-VIS Spektrum keine große Störung bei der Quantifizierung auftrat.

2.2.3. Hochdurchsatzversuche - Flüssigphasendecarboxylierungen

Die nachfolgende Abbildung gibt einen Überblick über die hergestellten Materialien. Dabei sind alle Dotierelemente grau unterlegt, die rot umrandeten Elemente dienen als Matrixelemente. Je nach Syntheseroute und Matrixelement wurde nicht die vollständige Zahl an Do-

tierelementen verwendet, da es ansonsten zu einem Ausfallen der Precursoren vor der Gelierung gekommen wäre und sich somit kein Mischoxid hätte bilden können. Eine exakte Aufstellung der hergestellten Materialien findet sich im Anhang unter 5.5.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Abbildung 58: Für die Synthesen verwendete Elemente. Dabei sind: grau = Dotierstoffe, rot umrandet = Matrixelemente, die hochdivers dotiert wurden.

Weiterhin wurden 50 : 50 Mischungen der Übergangsmetalle Co, Cr, Fe, La, Mo, Mn, Nb, Ni, Ta, Ti, V, Y, Zn und Zr hergestellt sowie die reinen Oxide dieser Metalle. Sowohl diese Verbindungen als auch die hochdiversen Dotierungen von Ag, Co, Cu, Fe und Ni wurden doppelt synthetisiert. So konnten die Materialien je einmal ohne Vorbehandlung und einmal mit vorangehender Reduktion bei 300 °C im H₂-Strom getestet werden.

Bei der HT-Vermessung von hochdivers dotiertem Kupfer zeigten alle Materialien nach 2 h Reaktionszeit einen Umsatz zwischen 52 und 85 %, wobei es keine Rolle spielte, ob die Materialien vorreduziert wurden oder nicht. Der homogene Kupferkatalysator bestehend aus Cu₂O und 1,10-Phenanthrolin setzte in der gleichen Zeit 100 % Methylrot zu Methylgelb um. Aus den Reaktionsgefäßen mit einigen der aktivsten Materialien wurden Proben entnommen und mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass alle Proben große Mengen Kupfer (bis zu 24 mg/L) in homogener gelöster Form enthielten. Methylrot selbst oder das Lösemittel zeigten also komplexierende

Eigenschaften, die ausreichten, Kupfer in Lösung zu bringen und zu halten. Um dies näher zu untersuchen, wurde zunächst NMP mit dem weniger koordinierenden 1,2-Dichlorbenzol getauscht und die Versuche wurden wiederholt. Es zeigte sich, dass die Umsätze etwa um die Hälfte zurückgingen und es wurde abermals eine ICPMS Messung mit den Reaktionslösungen der aktivsten Materialien durchgeführt, was zum gleichen Ergebnis wie zu vorhergehende Messung führte. Daher musste davon ausgegangen werden, dass das Substrat selbst als Komplexbildner wirkte. In einem weiteren Versuch wurden nun mit den aktivsten Materialien aus der zweiten Versuchsreihe $\text{Cu}_{98}\text{Sn}_2$ und $\text{Cu}_{98}\text{Si}_2$ die Decarboxylierung von 2-Nitrobenzoesäure in 1,2-Dichlorbenzol untersucht. In diesem System koordinierten weder das Substrat noch das Lösemittel stark an Kupfer. Der Umsatz wurde mittels DC überprüft, wobei reiner Essigester als Laufmittel verwendet wurde. Die Säure wurde durch ein Anfärbereagenz (Bromkresoblauf in Methanol) sichtbar gemacht, das Produkt Nitrobenzol war unter UV-Licht erkennbar. Beide Katalysatoren zeigten keinen Umsatz und eine ICPMS Analyse zeigte auch kein gelöstes Kupfer. Auch eine Temperaturerhöhung von 120 °C auf 160 °C und eine deutlich längere Reaktionszeit änderten nichts an den erhaltenen Ergebnissen.

An diesem Punkt war also festzuhalten, dass die durchgeführten Experimente mit hochdivers dotiertem Kupfer zu dem Ergebnis führten, dass lediglich homogene Kupferkomplexe die Decarboxylierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen katalysierten.

Bei der Decarboxylierung von Methylrot mit hochdivers dotiertem Silber wurden nur Produktpuren gefunden. Einzig das Material $\text{Ag}_{90}\text{Cr}_{10}$ zeigte einen Umsatz von 6 % nach 2 h und 13 % nach 4 h. Daher wurde ein Composition Spread des Materials hergestellt und ebenfalls im HT vermessen. Es zeigte sich ein Aktivitätsmaximum im Bereich zwischen 32 und 38 mol% Silber. Eine Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ag}_{90}\text{Cr}_{10}$ zeigte, dass als kristalline Phasen Silber (ICDD 87-597) und Silberchromat (ICDD 72-858) vorlagen. Das zuvor gefundene Aktivitätsmaximum entsprach in etwa der Stöchiometrie von Ag_2CrO_4 . Da bei der verwendeten Ethylenglycolroute HNO_3 verwendet wurde, musste folglich das eingesetzte Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert worden sein. Weitere Untersuchungen, in denen durch Fällung hergestelltes Ag_2CrO_4 verwendet wurde, zeigten, dass die Reaktion jedoch nicht katalytisch, sondern stöchiometrisch ablief. Die Zugabe von frischem Silberchromat zu einer zum Erliegen gekommenen Reaktion führte nämlich zu einem erneuten Starten der Reaktion. Dabei schied sich das Silber ähnlich wie bei einer Tollenzprobe am Glasrand ab. Das nach der Reaktion zurückbleibende Material wurde nach XRD Analyse als reines Silber identifiziert. Chrom musste also in Lösung gegangen sein. Es wurde an diesem Punkt nicht näher untersucht, weshalb die Kombination von Silber und Chrom zu einem stöchiometrisch aktiven Material führ-

te. Ausgeschlossen werden kann, dass es, wie im Falle der Verwendung von Peroxidisulfat, was bereits unter 3.3.1. diskutiert wurde, durch das Chromat zu einer Oxidation von Ag^+ zu Ag^{2+} kommt, da das Standardpotential von CrO_4^{2-} hierfür nicht ausreichend ist.^[168]

Um herauszufinden, ob auch andere Chromate zur Decarboxylierung von Methylrot führen, wurden die Verbindungen Bleichromat und Bariumchromat mittels Fällung hergestellt. Die Vermessung der Materialien verlief jedoch ohne positives Ergebnis. Die aktive Komponente im AgCrO_4 war also höchstwahrscheinlich Ag^+ und der Einfluss des Chromats konnte ohne weitere Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden, nicht geklärt werden.

Alle anderen vermessenen Materialien zeigten keinen Umsatz oder es wurden nur Spuren von Produkt mittels DC nachgewiesen. Daher wurde die Entwicklung in der Flüssigphase an diesem Punkt abgebrochen und die Versuche in der Gasphase mit einer neuen Testreaktion weitergeführt. Obwohl nach der Testung von mehr als 1400 Materialien kein neuer Katalysator für die Flüssigphasendecarboxylierung gefunden werden konnte, wurde ein funktionierender, neuer HT-Arbeitsablauf, inklusive der Entwicklung eines neuen Reaktorsystems, etabliert. Das System funktionierte bei den Versuchen mit dem Referenzkatalysator einwandfrei und lieferte reproduzierbare Ergebnisse.

2.2.4. Entwicklung eines HT-Arbeitsablaufes für die Gasphasendecarboxylierung

Auch bei den Gasphasendecarboxylierungen musste zunächst ein Arbeitsablauf, der in Abbildung 59 dargestellt ist, entworfen werden.

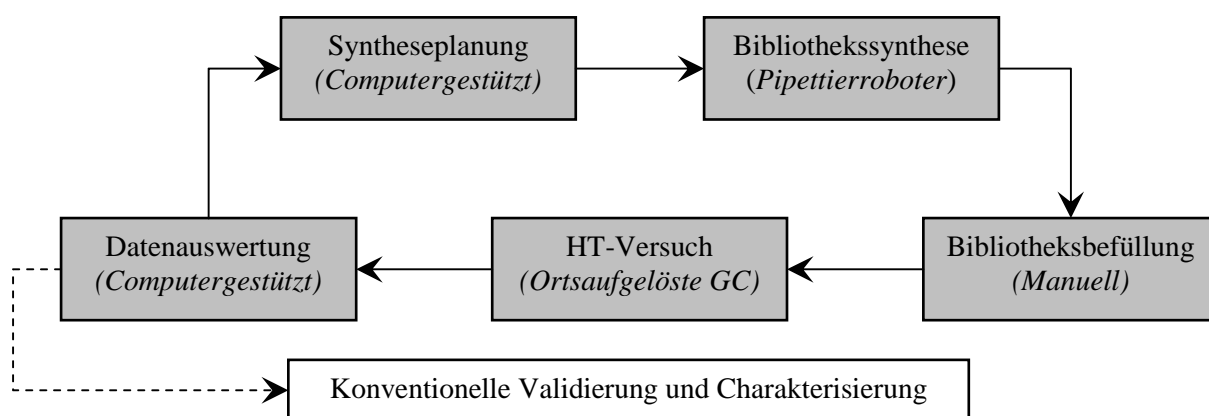


Abbildung 59: HT-Arbeitsablauf der Gasphasenhydrierungen.

Die Punkte Syntheseplanung, Bibliothekssynthese und Datenauswertung wurden analog zum ersten Teil dieser Arbeit durchgeführt und bereits unter 2.1.1 diskutiert. Alle anderen Schritte werden im Folgenden erläutert.

➤ Bibliothekbefüllung

Die Befüllung der Bibliothek erfolgte nach der Robotersynthese in einem manuellen Arbeitsschritt. Zunächst wurden die Proben mit einem Glasstab homogenisiert und dann in Bibliotheksplatten gefüllt. Das Bild einer solchen Bibliothek sowie ein Nummerierungsschema sind in Abbildung 60 gezeigt.

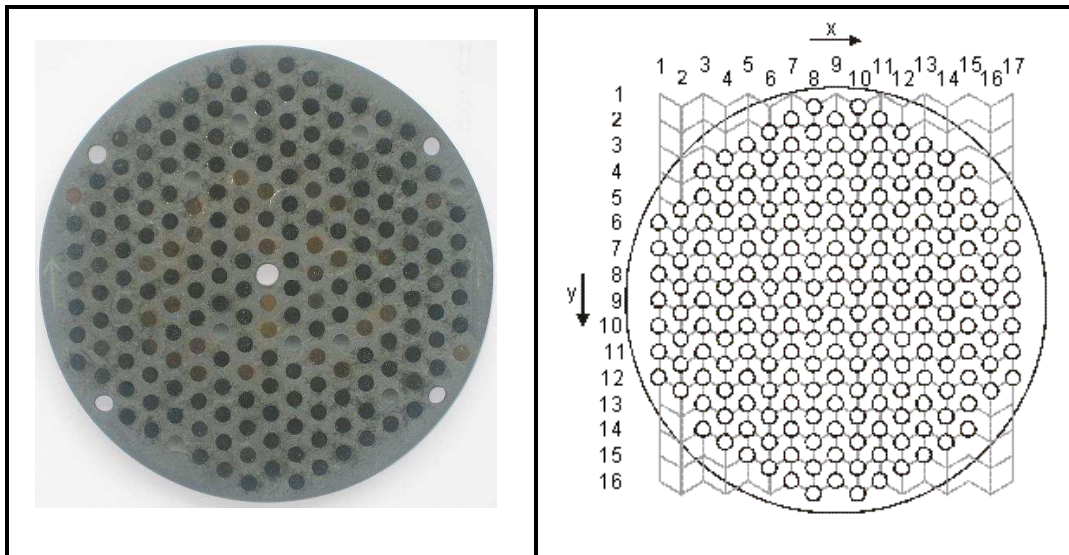


Abbildung 60: Links: Bild einer Bibliotheksplatte mit 99 mm Durchmesser und einer Dicke von 6 mm. Rechts: Hexagonales Nummerierungsschema.

➤ HT-Versuch

Zu Beginn wurden erste Versuche mit ecIRT durchgeführt, wobei jedoch unauswertbare Infrarotbilder erhalten wurden. Der Grund hierfür lag in der starken Veränderung der Katalysatoroberfläche, was zu einer Änderung in der Emissivität der Materialien führte. In einem solchen Fall passen die Kalibrierbilder nicht mehr zu den Bildern des eigentlichen Versuches und eine Messung liefert unauswertbare Daten. Daher wurde mit ortsaufgelöster Gaschromatographie weitergearbeitet. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 61 dargestellt.

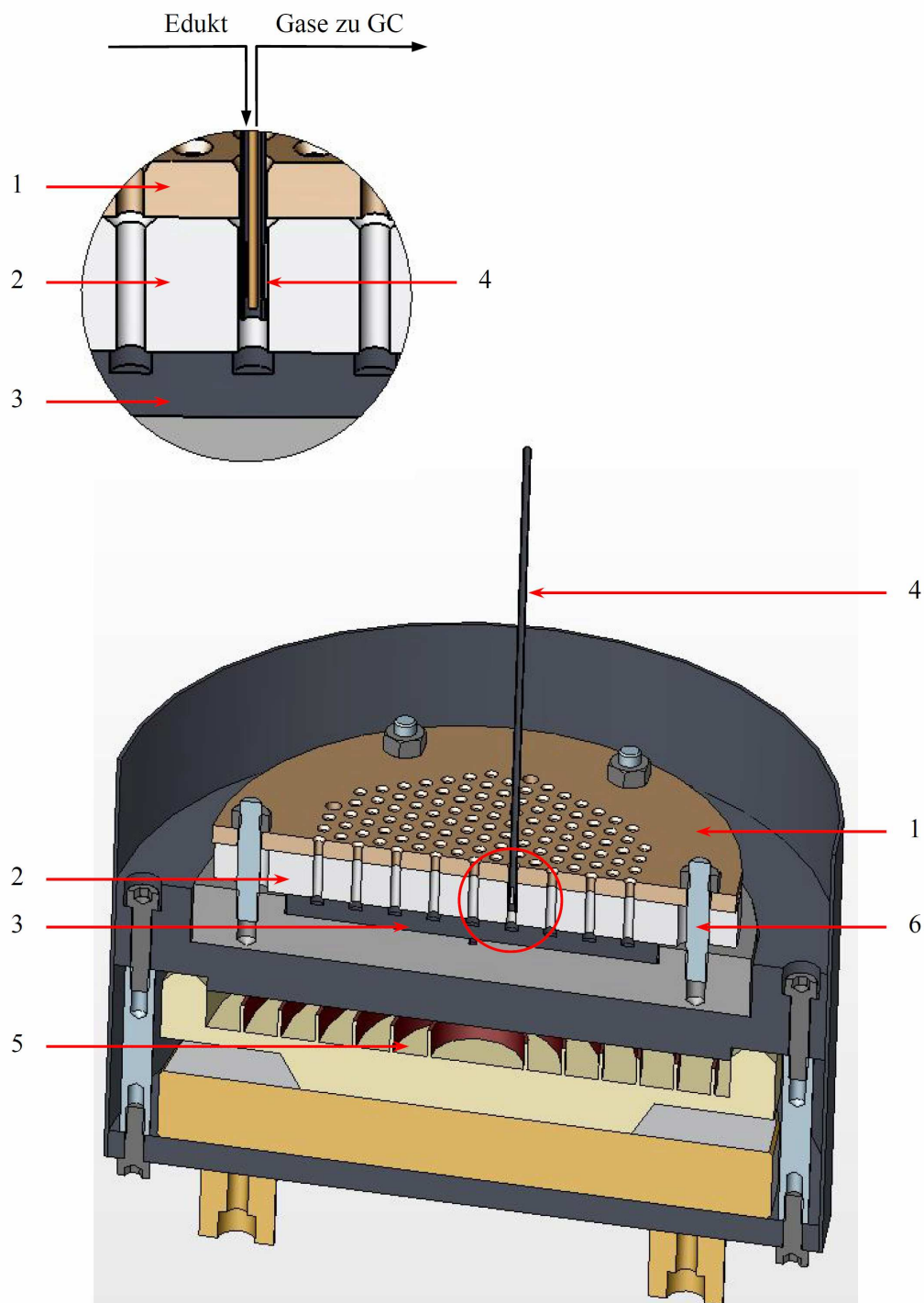


Abbildung 61: Schnitt durch den Reaktor für orts aufgelöste Gaschromatographie mit Vergrößerung einer Mikroreaktionskammer.^[169] Dabei sind:

- 1. Stahlmaske zur Führung der Hohnadel**
- 2. Keramikmaske zur Isolierung und Bildung der Mikroreaktionskammern**
- 3. Katalysatorbibliothek**
- 4. Hohnadel mit Kapillaren zur Gaszuleitung und -ableitung**
- 5. Heizung**
- 6. Gewindestangen zur Fixierung von Bibliothek und Masken**

Sowohl die Eduktgaszufuhr, als auch die Probennahme erfolgten über jeweils eine Kapillare die in die Hohnadel implementiert waren. Die Feedgaszugabe erfolgte dabei am unteren Ende der Nadel, die Probennahme wurde etwa 6 mm höher durch eine seitliche Einkerbung durchgeführt. Dabei wurde immer deutlich mehr Gas in den Reaktor dosiert, als durch die Probenkapillare entnommen wurde. Auf diese Weise konnten konstante Reaktionsbedingungen erhalten werden. Im gewählten Aufbau wurde mit einer feststehenden Nadel und einem beweglichen Reaktor gearbeitet. Dazu wurde der in Abbildung 61 gezeigte Reaktor auf einem xyz-Tisch montiert, welcher von einem Steuercomputer aus bewegt wurde. Die Anreicherung des Feedgasstromes mit Essigsäure erfolgte über eine auf 50 °C temperierte Waschflasche. Nach dem Einbauen der Bibliothek übernahm die zuvor eingerichtete Steuersoftware den kompletten Versuchsablauf, wobei jedes Bibliotheksloch einzeln angesteuert wurde und nach einer gewissen Zeit ein GC-Run gestartet wurde. Somit erzeugte das System für jeden potentiellen Katalysator ein Spektrum und es konnten Umsatz sowie Selektivität berechnet werden.

2.2.5. HT und konventionelle Gasphasendecarboxylierungen

Tabelle 12 fasst alle hergestellten und vermessenen Bibliotheken zusammen. Dabei wurden die Cermaterialien aus praktischen Gründen auf zwei Bibliotheken aufgeteilt.

Bibliothek	Materialien
1	- Hochdivers dotiertes Calcium - Hochdivers dotiertes Magnesium
2	- Hochdivers dotiertes Mangan
3	- Hochdivers dotiertes Eisen - Hochdivers dotiertes Cer (Teil 1)
4	- Hochdivers dotiertes Cer (Teil 2) - Hochdivers dotiertes Cobalt
5	- Hochdivers dotiertes Zirkon
6	- Binäre Mischoxide von Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ce und La

Tabelle 12: Übersicht über die vermessenen Bibliotheken.

In einem ersten Screening wurden die Bibliotheken 1 und 2 vermessen. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 62.

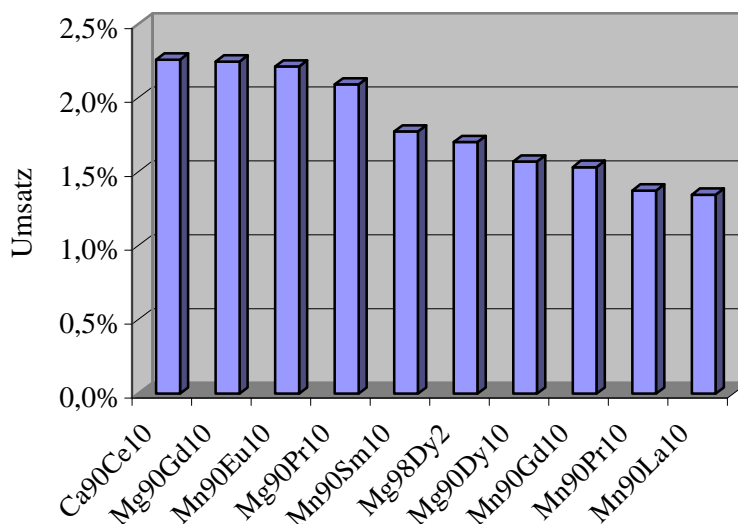


Abbildung 62: Ergebnisse der Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit den Bibliotheken 1 und 2.
Reaktionsbedingungen: N₂-Fluss = 10 ml/min, Reaktionstemperatur = 300 °C.

Die sechs besten Materialien wurden für eine konventionelle Testung ausgewählt. Da die Umsätze beider Bibliotheken bei der gewählten Reaktionstemperatur sehr gering waren, wurde in den nachfolgenden HT-Versuchen die Reaktionstemperatur um 30 °C erhöht. Diese Erhöhung führte zu signifikant höheren Umsätzen, was in Abbildung 63 deutlich erkennbar ist.

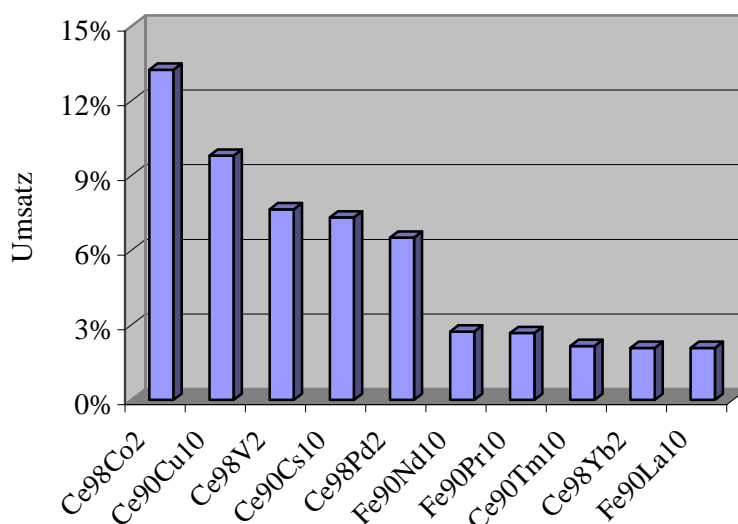


Abbildung 63: Ergebnisse der HT-Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit den Bibliotheken 3 und 4.
Reaktionsbedingungen: N₂-Fluss = 10 ml/min, Reaktionstemperatur = 330 °C.

Die cerbasierten Materialien zeigten eine eklatant höhere Aktivität als die eisenbasierten. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen, die bei der Vermessung der Bibliotheken 5 und 6 erhalten wurden (Abbildung 64), so fällt auf, dass die Materialien mit Cer-Kupfer Mischungen zu besonders guten Ergebnissen führten. Ein weiterer Trend ist erkennbar: Auch die Zugabe von Silber, welches wie Kupfer ein Gruppe IB Metall ist, erhöhte die Aktivität von Cer beachtlich.

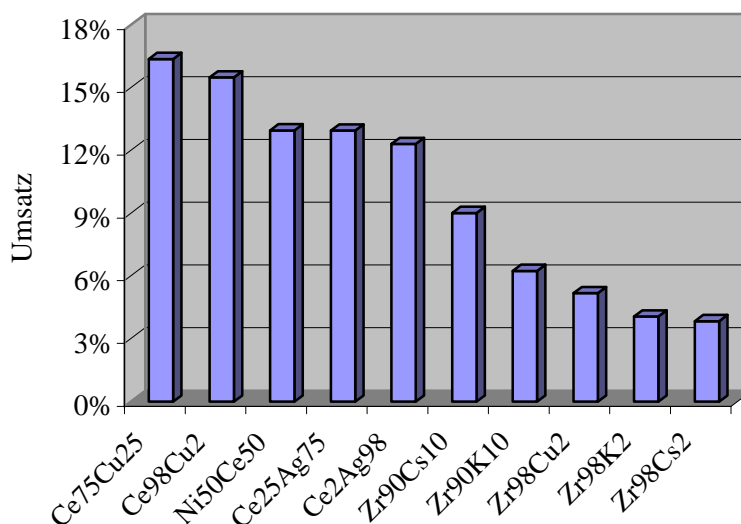


Abbildung 64: Ergebnisse der HT-Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit den Bibliotheken 5 und 6.
Reaktionsbedingungen: N₂-Fluss = 10 ml/min, Reaktionstemperatur = 330 °C.

Aufgrund dieser guten Ergebnisse im ersten Screening wurden einige Materialien für eine konventionelle Validierung ausgewählt. Diese sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Nr.	Material	Nr.	Material
1	Mg ₉₀ Pr ₁₀	7	Fe ₉₀ Nd ₁₀
2	Ca ₉₀ Ce ₁₀	8	Fe ₉₀ Pr ₁₀
3	Mg ₉₈ Dy ₂	9	Ce ₉₀ Tm ₁₀
4	Mg ₉₀ Gd ₁₀	10	Ce ₉₈ Cu ₂
5	Mn ₉₀ Eu ₁₀	11	Ce ₇₅ Cu ₂₅
6	Mg ₉₀ Sm ₁₀	12	Zr ₉₀ Cs ₁₀

Tabelle 13: Materialien, die für eine konventionelle Validierung ausgewählt wurden.

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse der konventionellen Gasphasenversuche im Strömungsrohrreaktor gezeigt.

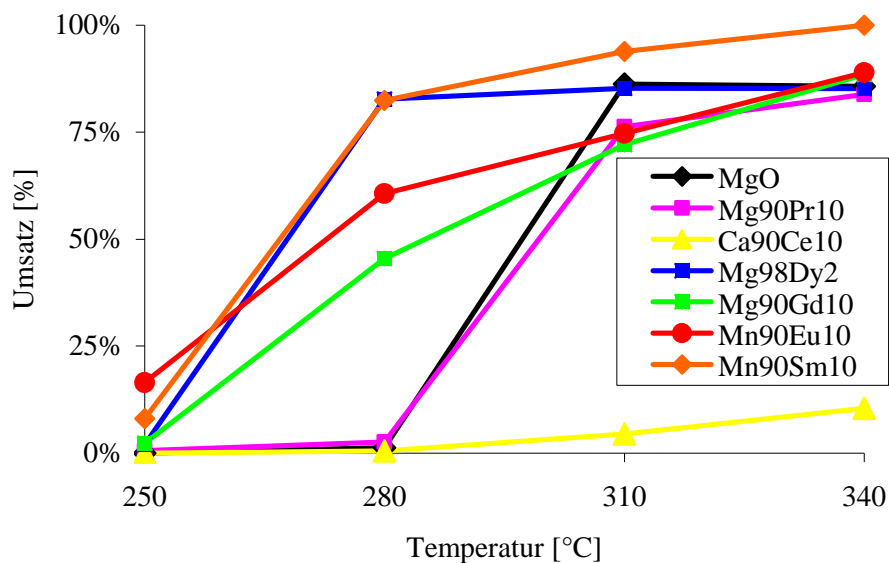


Abbildung 65: Ergebnisse der konventionellen Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit den besten Katalysatoren der Bibliothek 1 und 2. N_2 -Fluss: 50 mL/min.

Verglichen mit der verwendeten kommerziell erhältlichen Magnesiumoxid Referenz zeigten alle Materialien, mit Ausnahme von $Mn_{90}Sm_{10}$ und $Mg_{90}Pr_{10}$, eine bessere katalytische Aktivität. Vor allem die magnesium- und manganbasierten Materialien führten bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu guten Umsätzen.

Ähnlich positiv fielen auch die Ergebnisse bei der Vermessung der anderen Materialien aus.

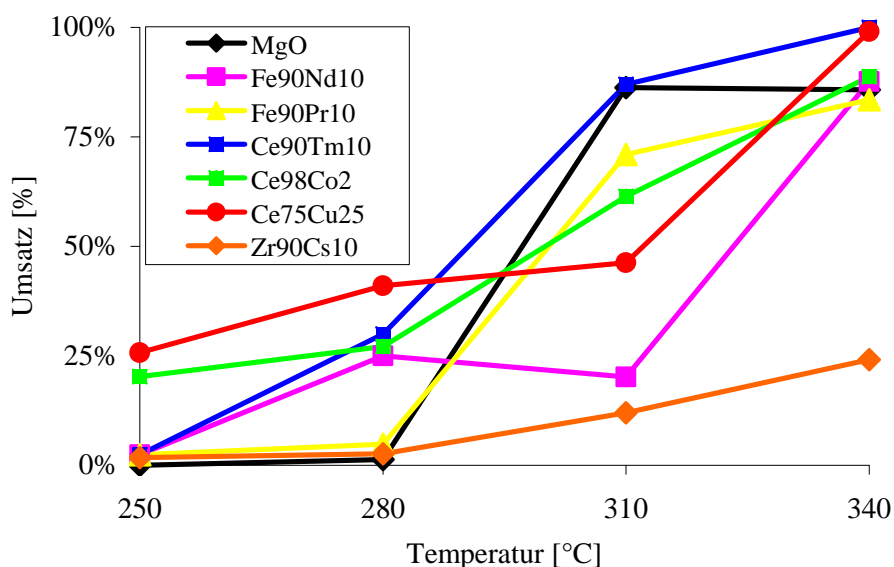


Abbildung 66: Ergebnisse der konventionellen Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit den besten Katalysatoren der Bibliothek 3 bis 6. N_2 -Fluss: 50 mL/min.

Bei der Vermessung der besten Materialien der Bibliotheken 3-6 wurden zwar auch Materialien gefunden, die bereits bei niedrigeren Temperaturen als der Referenzkatalysator aktiv waren, jedoch war die Ausbeute verglichen mit den zuvor vermessenen Katalysatoren deutlich geringer. Die eisen- und zirkonbasierten Materialien lieferten die schlechtesten Ergebnisse. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Systeme MgDy, MgGd, MnSm und MnEu für je einen Composition Spread ausgewählt. Dazu wurde der Anteil des Dotierelements in 1 % Schritten für die Dotierelemente Dy, Gd und Sm von 0 bis 50 mol% gesteigert, Eu wurde aufgrund seines hohen Preises nur bis zu einem Gehalt von 25 mol% zudotiert. Die Materialien wurden in eine Bibliothek gefüllt und im HT vermessen.

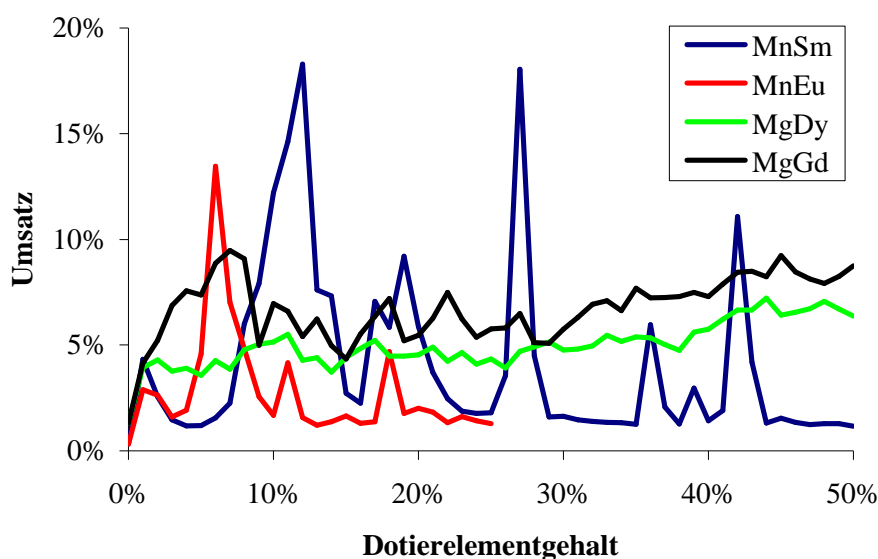


Abbildung 67: Ergebnisse der HT-Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit den Composition Spreads von MgDy, MgGd, MnSm und MnEu. Reaktionsbedingungen: N₂-Fluss = 10 ml/min, Reaktionstemperatur = 330° C.

Keine der resultierenden Umsatzkurven zeigt lediglich ein Maximum auf. Im aktivsten System wurde jedoch im Bereich von 9-13 mol% Samarium in Mangan ein globales Maximum gefunden. Eine mögliche Erklärung für die Aktivitätssteigerung in diesem Bereich liefert ein Vergleich der BET-Oberfläche von Mn₁₀₀ und Mn₈₉Sm₁₁. Für den reinen Mangankatalysator wurde eine Oberfläche von 51 m² gefunden. Durch die Zugabe von 12 % Samarium erhöhte sich diese um etwa das Vierfache auf 196 m². Das aktivste Material Mn₈₈Sm₁₂ wurde für eine hochdiverse Dotierung ausgewählt. Als Dotierstoffe dienten die bereits unter 2.2.3 aufgeführten Elemente.

Der einzig aktivere Katalysator, der dabei gefunden wurde war Mn₈₆Sm₁₂Ru₂. Dabei wurde jedoch lediglich eine Aktivitätssteigerung von 15,2 % auf 17,8 % erreicht. Der letzte Schritt dieser Hochdurchsatzentwicklung bestand in der Herstellung und HT-Vermessung des ternä-

ren Composition Spreads von MnSmRu. Dazu wurde der Sm-Gehalt von 0 bis 14 % variiert und der Ru-Gehalt von 0 bis 5 %.

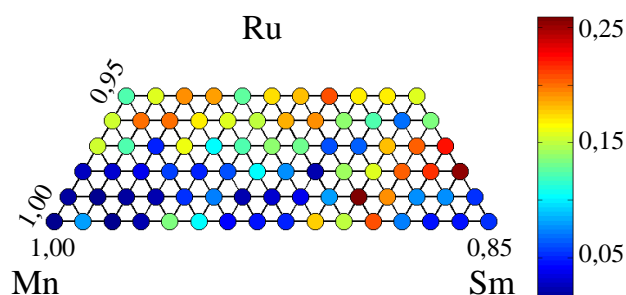


Abbildung 68: Ergebnisse der HT-Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit dem Composition Spread von MnSmRu. Reaktionsbedingungen: N_2 -Fluss = 10 ml/min, Reaktionstemperatur = 330° C.

Wie aus Abbildung 68 ersichtlich ist, wurden im Bereich von hohen Mangankonzentrationen nur geringe Ausbeuten erzielt. Weiterhin bestätigte sich wieder das bereits gefundene Aktivitätsmaximum im Bereich von 9-13 mol% Samarium. Die aktivsten neu gefundenen Materialien waren $Mn_{89}Sm_{10}Ru_1$ und $Mn_{85}Sm_{13}Ru_2$. Es folgte eine konventionelle Validierung dieser Materialien.

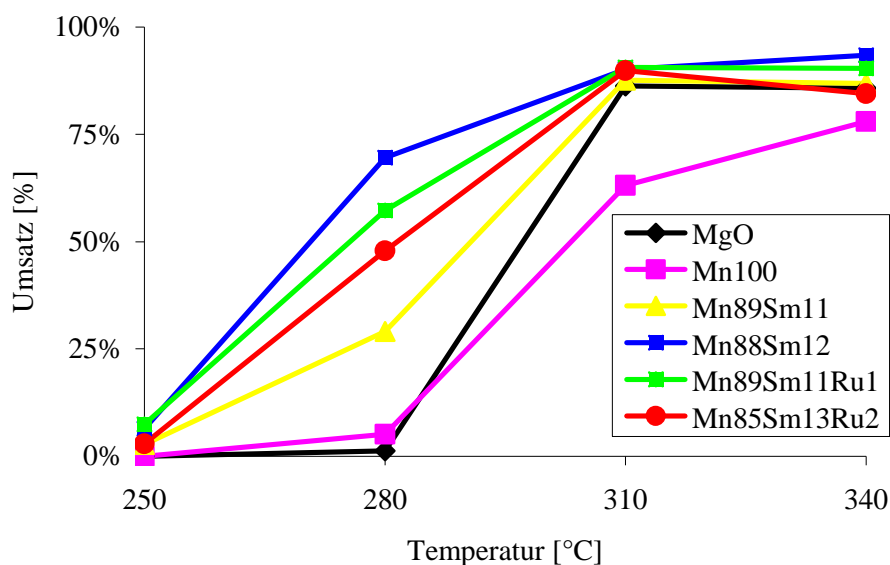


Abbildung 69: Ergebnisse der konventionellen Gasphasendecarboxylierung von Essigsäure mit den besten Katalysatoren aus dem System MnSmRu. N_2 -Fluss: 50 mL/min.

In Abbildung 69 ist deutlich erkennbar, dass die Weiterentwicklung des Materials $Mn_{90}Sm_{10}$ durch gezielte Evolution zu keinem besseren Katalysator geführt hat. Obwohl die getesteten ternären Materialien in den HT-Versuchen bessere Ergebnisse lieferten als die binären, konnte

das Ergebnis nicht in den konventionellen Versuchen im Strömungsrohr bestätigt werden. Ein möglicher Grund für diese Beobachtung könnte in der Reaktorgeometrie liegen. Im HT-Test erfolgte lediglich ein Überströmen des Materials, wohingegen im Rohrreaktor ein Durchströmen der gesamten Katalysatorschüttung erreicht wurde. Daher sind beide Systeme vom Gesichtspunkt des Stofftransports sehr unterschiedlich. Auch ohne eine weitere Verbesserung im ternären System konnten durch die Zugabe von Samarium zu Mangan deutlich aktivere Katalysatoren entwickelt werden. Während reines Mangan bei einer Reaktionstemperatur von 280 °C nur etwa 5 % Umsatz zeigt, konnte durch die Zugabe von 10 % Samarium eine Steigerung bis zu einem Umsatz von 92 % erreicht werden.

Weiterhin viel versprechend wären nähere Untersuchungen des Cer-Kupfer Systems, da $\text{Ce}_{75}\text{Cu}_{25}$ bereits bei 250 °C Umsätze im Bereich von 25 % lieferte. Eine eingehendere Betrachtung dieser Materialien konnte jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden.

2.2.6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neu konzipierter kombinatorischer Arbeitsablauf zur Entdeckung und Verbesserung von Cobaltbasierten Materialien für die Flüssigphasenhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu α,β -ungesättigten Alkoholen erarbeitet. In diesen Arbeitsablauf wurden die wichtigsten Schritte einer effizienten HT-Entwicklung, nämlich die computergestützte Versuchsplanung, die automatisierte Robotersynthese, das automatisierte HT-Screenen sowie die effiziente Datenevaluierung, eingebunden. Somit konnten in einem evolutionären Entwicklungsverfahren mehr als 800 Materialien synthetisiert und getestet werden. Von zentraler Bedeutung für diese Arbeit war die Verwendung eines *Chemspeed Accelerator SLT 106*, der es ermöglichte in einem Experiment bis zu 48 Materialien parallel auf ihre Hydriereigenschaften bei 80 bar und 90 °C zu untersuchen. Nach einigen Modifikationen am kommerziell erhältlichen System erfüllte das Gerät die Voraussetzungen, um ein groß angelegtes Screening zu ermöglichen. Der komplexe und vielseitig einsetzbare Roboter übernahm dabei nach dem Einbringen der Proben die Versuchsführung vollautomatisch, wobei eine vom Benutzer erstellte Routine durchlaufen wurde.

In einer nachfolgenden konventionellen Validierung der HT-Daten wurden 16 ausgewählte Materialien im Batchautoklaven getestet. Reines Cobalt zeigte hier zwar eine sehr hohe Selektivität, bei jedoch sehr geringer Aktivität. Mit der Zugabe von 1 mol% Zr bzw. 2 mol% Si oder La konnte die Aktivität bis hin zum Fünffachen gesteigert werden. Mit Hilfe von statisch-volumetrischer Stickstoffadsorption konnte gezeigt werden, dass diese Dotierstoffe alleamt als strukturelle Promotoren wirken, indem sie die Porenstruktur der amorphen Cobalto-

xide während der reduktiven Vorbehandlung stabilisieren. Diese Aktivitätssteigerung ging jedoch mit einem Verlust an Selektivität einher, da die Bildung des Folgeproduktes sehr viel schneller fortschritt.

Die Weiterentwicklung zu ternären Materialien führte besonders im CoZr-System zu ähnlich guten Umsätzen wobei teilweise sogar die hohe Selektivität von reinem Cobalt erreicht werden konnte. Schließlich wurde mit dem Material $\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$ ein Katalysator entwickelt, der mehr als viermal so aktiv wie Co_{100} war, wobei die S_{30} mit 91 % bei beiden Materialien gleich hoch war. Verglichen mit den Materialien der ersten Generation zeigten die der zweiten Generation keine signifikanten Änderungen in Porenstruktur und Oberfläche auf. Daher wurde angenommen, dass die Materialien verschiedene aktive Zentren in unterschiedlichen Verteilungen aufweisen müssen. Dies konnte jedoch mit TPD nicht bewiesen werden, da die Wasserstoffaufnahme der Katalysatoren sehr gering war. Weiterhin konnten keine TEM-Aufnahmen angefertigt werden, da die amorphen Materialien unter dem hochenergetischen Strahl zu sintern begannen. Ein zusätzliches Problem für die Materialcharakterisierung stellte der geringe Gehalt der Dotierstoffe dar, weil somit auch photoelektronenspektroskopische Messungen nicht die gewünschten Informationen liefern können. An dieser Stelle kann also nur gemutmaßt werden, dass Bismuth und Niob als unreduzierte Kationen zur gleichen Aktivierung, wie unter 1.3 am Beispiel von Zimtaldehyd am bimodalen Platinkatalysator (vgl. Abbildung 7) besprochen wurde, führen. Ohne Kenntnis des Oxidationszustandes der Dotierstoffe, der bei dem geringen Gehalt nicht bestimmt werden konnte, bleibt eine solche Aktivierung lediglich eine Hypothese.

Mittels EDX-Analyse im REM konnte beispielhaft am Material $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$ eine homogene Verteilung des Siliciums in der Cobaltmatrix gezeigt werden.

Ein Mehrfachrun von $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$ lieferte keine Hinweise auf eine Deaktivierung beim Durchlaufen von fünf Versuchszyklen, wobei sich die magnetischen Eigenschaften der entwickelten Katalysatoren als großer Vorteil erwiesen, da somit eine einfache Sedimentierung der Partikel möglich war.

Bei der Verwendung unterschiedlicher Substrate in der Hydrierung zeigten die Versuche in dieser Arbeit, dass die Cobaltmaterialien tolerant gegenüber Aromaten und Furansystemen sind. Die Hydrierung eines linearen ungesättigten Aldehydes bewies einen starken sterischen Einfluss der Nachbargruppen der C=C-Doppelbindung, da in diesem Fall deutlich schlechtere Selektivitäten zu verzeichnen waren.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Cobaltbasierte Materialien für die Katalysierung der untersuchten Reaktion gut geeignet sind. Über eine evolutionäre Entwicklung konnte in nur

zwei Generationen eine beeindruckende Verbesserung des Ausgangsmaterials Co_{100} erreicht werden. Eine Weiterentwicklung der Materialien bis zum quarternären oder quinternären System könnte hier eventuell noch zur Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung der Materialien beitragen. Das eigentliche Ziel dieses Teils der Arbeit, nämlich die Etablierung des Syntheseroboters für Flüssigphasenscreeningversuche bei erhöhtem Druck, wurde somit erreicht.

Weiterhin wurde ein einfaches, kostengünstiges Reaktorsystem für Flüssigphasenreaktionen bei Normaldruck entwickelt. Kommerziell erhältliche GC-Gläschen wurden zunächst als Synthesefläsche und anschließend als Reaktoren verwendet. Dies führte zu einem billigen und schnellen HT-System. Die Flüssigphasendecarboxylierung wurde mit einem Farbstoff durchgeführt, was eine Quantifizierung mittels eines UV-VIS Titerplattenlesegerätes ermöglichte. Ein literaturbekanntes, homogener Katalysator konnte erfolgreich mit dem neuen Reaktorsystem eingesetzt werden. Es wurde jedoch nach einem Screening von über 1400 neuen Materialien kein neues Katalysatorsystem gefunden. Daher wurde eine Entwicklung in der Gasphase, unter Verwendung von orts aufgelöster GC, gestartet. Nach einem Screening von ca. 1200 Materialien lieferten besonders dotierte Manganoxide gute Ergebnisse. Um weitere Fortschritte auf diesem Gebiet zu erwirken, bedarf es noch weiterer Versuche, die im Zuge dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Vor allem die getesteten binären Ceroxide sollten hierbei noch genauer untersucht werden, da diese bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zu guten Umsätzen führten.

3. Experimenteller Teil

3.1. Synthese der Materialien

3.1.1. Anmerkung zu den Katalysatorsynthesen

Je nach Anwendung wurden unterschiedliche Materialmengen hergestellt. Tabelle 14 gibt darüber einen Überblick, wobei die synthetisierte Menge sich jeweils auf das Metall bezieht.

Anwendung	Synthetisierte Materialmenge
Flüssigphasenhydrierung	2* 400 μmol
Flüssigphasendecarboxylierung	150 μmol
Gasphasendecarboxylierung	300 μmol

Tabelle 14: Synthetisierte Materialmengen für die verschiedenen Anwendungen.

Die Hersteller aller verwendeten Verbindungen sind unter 5.3 aufgelistet, sofern diese im Text nicht explizit in den Synthesen angegeben werden.

In den Hochdurchsatzversuchen der Flüssigphasenhydrierung und der Gasphasendecarboxylierung wurden die Materialien mit einem *Zinsser Lissy* Pipettierroboter in 1,5 mL GC-Gläschen als Synthesegefäße hergestellt. Zur Materialsynthese und Durchführung der Flüssigphasendecarboxylierung wurden 2,5 mL GC-Vials benutzt. Um genügend Material für konventionelle Tests herzustellen, musste ein up-scaling der Synthese durchgeführt werden. Dazu wurde manuell gearbeitet, wobei die Materialien im 3 mmol Maßstab in 20 mL Schnappdeckelgläsern synthetisiert wurden.

3.1.2. Synthese von Cobalt(II)propionat

Die Synthese von Cobalt(II)propionat, das als Vorstufe für alle hergestellten Cobaltmaterialien verwendet wurde, erfolgte in Anlehnung an Spinolo, Ardizzone und Trasatti^[170].

40 g CoCO_3 (Alfa Aesar, 99 %) und 600 mL Propionsäure (Acros Organics, 99 %+) wurden in einem 1 L Dreihalskolben vorgelegt und bei kräftigem Rühren 5 h lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das noch heiße Reaktionsgemisch über einen Blaubandfilter (589/3) abgenutscht, um den sehr feinkristallinen, dunkelbraunen Rückstand zu entfernen. Die klare, tief violette Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 65 °C und einem Minimaldruck von ca. 20 mbar bis zur Trockne einrotiert. Die vollständige Trocknung erfolgte über Nacht am Hochvakuum bei 65 °C. Die Ergebnisse einer anschließend durchgeführten Elementaranalyse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

	C	H	N
Theoretischer Gehalt [%]	35,14	4,91	-
Gemessener Gehalt [%]	35,96	5,27	0,03

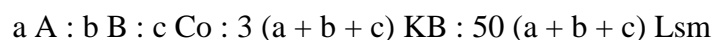
Tabelle 15: Ergebnisse der CHN-Analyse von Cobalt(II)propionat

3.1.3. Synthese von Nickel(II)propionat

Die Synthese von Nickelpropionat erfolgte nach der unter 3.1.2 beschriebenen Prozedur. Dabei wurde als Vorstufe Ni(OH)₂ (Alfa Aesar, 61 % Metall) verwendet.

3.1.4. Synthese der Cobaltmaterialien

Alle hergestellten Cobaltmaterialien wurden nach derselben, in unserer Gruppe von Jens Saalfrank entwickelten Sol-Gel Rezeptur synthetisiert. Für die Synthese einer Substanz mit der Zusammensetzung A_aB_bCo_cO_x wurden methanolische Lösungen der jeweiligen Metallprecursoren, Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon) und reines Lösemittel (Isopropanol) im folgenden Verhältnis miteinander vermischt.



mit: A, B : jeweilige Dotierelemente
a, b, c : molarer Anteil des Elementes
KB : Komplexbildner
Lsm : Lösemittel (Isopropanol)

Als Precursoren wurden entweder Alkoxide oder Nitrate verwendet. So wurden z.B. zur Herstellung des Materials Co₉₈Si₂ 2,940 mL einer 1 M Lösung von Cobaltpropionat in Methanol und 0,171 mL einer 0,35 M methanolischen TEOS Lösung unter Rühren zu der Mischung aus 5,603 mL Isopropanol und 1,123 mL 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zum Gelieren drei Tage bei Raumtemperatur (RT) im Abzug belassen. Nach zwei weiteren Tagen bei 40 °C im Trockenschrank wurde das entstandene Gel mit dem folgenden Temperaturprogramm kalziniert: RT (Rate: 1 °C/min) → 300 °C, 5 h → RT.

3.1.5. Synthese des Referenzkatalysators für die Flüssigphasenhydrierung^[89]

5 g Aktivkohle wurden mit 50 mL konzentrierter HNO₃ versetzt und im 100 mL Kolben bei 80 °C 6 h lang gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der Filterkuchen mit 1 L destilliertem Wasser gewaschen. Die noch feuchte Kohle wurde wieder in den Rührkessel gegeben.

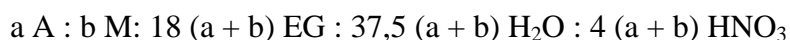
ben, mit 125 mL Wasser suspendiert und unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt. Dann wurde innerhalb von 120 min unter Rühren eine Lösung aus 656 mg Rutheniumchlorid und 258 mg Eisenchlorid in 20 mL Wasser zugetropft. Der pH-Wert der Suspension betrug nach Zugabe der Metallsalzlösung 1,4 und wurde durch langsames Zutropfen von 1 M Natronlauge anschließend auf 9 angehoben. Hierzu wurden etwa 20 mL NaOH benötigt. Anschließend wurde 1 h lang nachgerührt und dann abgekühlt. Der Katalysator wurde auf eine Glasfilternutsche überführt, mit insgesamt 2 L Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank für 6 h bei 80°C getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde in einem *Linn Highterm HAT 1400 VAC* Ofen bei einem H₂-Fluss von 833 mL/min für eine Stunde bei 300 °C reduziert.

3.1.6. Synthese eines Molybdänperoxyesters

Die Synthese eines Molybdänperoxyesters wurde nach Cronin et al.^[171] durchgeführt. In einem 1L Dreihalskolben ausgestattet mit einem Tropftrichter und einem Thermometer wurden 2,52 g Molybdän (26,25 mmol) in einer Mischung aus 300 mL Eisessig und 9 mL Wasser suspendiert. Unter starkem Rühren und Eisbadkühlung wurden langsam 225 mL einer wässrigen, 35 %igen H₂O₂ Lösung zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit wurde dabei so eingestellt, dass sich eine Temperatur von konstant 10 °C einstellte. Nach 2 h entstand eine klare Lösung, die über Nacht bei einer Temperatur von 50 °C nachgerührt wurde. Nun wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt, bis ein gelber Feststoff zurückblieb. Dieser wurde mit 75 mL Ethanol über Nacht gerührt und anschließend ebenfalls abrotiert. Schließlich wurde der erhaltene Feststoff in 105 mL Ethanol gelöst, um eine 0,25 M Lösung zu erhalten.

3.1.7. Synthese von Materialien mittels Ethylenglycolroute

Mit dieser Route wurden die hochdiversen Dotierungen von Ag, Ca, Ce, Cr, Cu, Fe, Mg und Mn hergestellt. Diese von Chen et al.^[78] entwickelte Synthese erfolgte nach der Rezeptur:



mit: A : Dotierelement
M : Matrixelement
a, b : molarer Anteil des Elementes
EG : Ethylenglycol

Zur Synthese wurden 0,90 M Lösungen des Matrixmetalls verwendet und 0,22 M Lösungen der Dotierstoffe. Als Lösemittel diente hierbei eine Mischung aus Ethylenglycol und Wasser (50 mL : 26,93 mL). Zur Synthese wurden die Lösungen in der Reihenfolge EG-Wasser Mischung, Matrixelementlösung und Dotierelementlösung vom Roboter vorgelegt. Nach 15 mi-

nütigem Durchmischen auf einem Orbitalschüttler wurde die entsprechende Menge konzentrierter HNO_3 manuell mit einer Multipipette zugegeben, weitere 15 min geschüttelt und die Proben anschließend in den Ofen transferiert, wobei folgendes Temperaturprogramm durchlaufen wurde: RT (Rate: $0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow 80 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h (Rate: $0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow 105 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 h (Rate: $0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow 400 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 h \rightarrow RT.

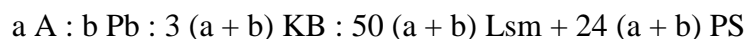
Am Beispiel des Materials $\text{Cu}_{90}\text{Ho}_{10}$ soll die Synthese erläutert werden. 150 μL einer 0,90 M Kupfer(II)nitrat Lösung und 68 μL einer 0,22 M Holmium(III)nitrat Lösung wurden zu 13 μL einer EG-Wasser Mischung gegeben. Nach 15 minütigem Schütteln wurden 42 μL konzentrierte HNO_3 zugesetzt und abermals 15 min geschüttelt. Die Gelierung, Alterung und Kalzierung erfolgten nach obigem Temperaturprogramm.

3.1.8. Synthese von hochdivers dotiertem Nickel und Zinn

Die Synthese der Nickel- und Zinnmaterialien erfolgte analog zu der bereits in 3.1.4 beschriebenen Methode zur Herstellung von Cobaltmaterialien. Als Vorstufe wurden Nickelpropionat und Zinn(II)chlorid verwendet.

3.1.9. Synthese von hochdivers dotiertem Blei

Zur Synthese von hochdivers dotiertem Blei wurde mit folgender Rezeptur gearbeitet:



mit: A : Dotierelement
 a, b : molarer Anteil des Elementes
 KB : Komplexbildner
 Lsm : Lösemittel
 PS : Propionsäure

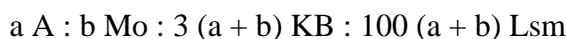
Als Dotierlösungen wurden 0,1 M methanolische Lösungen verwendet, als Bleiprecursor diente basisches Blei(II)acetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{OH}$), das 0,25 M in einer Mischung aus Isopropanol und Propionsäure (50:50) eingesetzt wurde. Zum Lösen des basischen Bleiacetats musste die Mischung bis zum Sieden erhitzt werden. Der Gewichtsverlust durch das Verdampfen von Lösmittel wurde mit frischer Isopropanol-Propionsäure Mischung korrigiert.

Beispielhaft soll die Synthese der Verbindung $\text{Pb}_{90}\text{Fe}_{10}$ diskutiert werden. 21 μL Isopropanol sowie 56 μL Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon) wurden vorgelegt und 540 μL der Bleiprecursorlösung zugegeben. Nach Addition von 150 μL methanolischer Eisen(III)nitrat Lösung wurde die Mischung 30 min lang auf dem Orbitalschüttler homogenisiert. Das Reaktionsgemisch gelierte nach drei Tagen bei Raumtemperatur im Abzug und

nach zwei weiteren Tagen bei 40 °C im Trockenschrank wurde das entstandene Gel mit dem folgenden Temperaturprogramm kalziniert: RT (Rate: 1 °C/min) → 300 °C, 5 h → RT.

3.1.10. Synthese von hochdivers dotiertem Molybdän

Zur Synthese von hochdivers dotiertem Molybdän wurde die nachstehende Rezeptur verwendet:



mit: A : Dotierelement
 a, b : molarer Anteil des Elementes
 KB : Komplexbildner
 Lsm : Lösemittel

Die Konzentration der verwendeten methanolischen Dotierelementlösungen betrug 0,1 mol/L. Als Molybdänvorstufe wurde der 0,25 M Peroxyester, dessen Herstellung unter 3.1.6 beschrieben ist, verwendet. So wurde beispielsweise die Verbindung $Mo_{90}K_{10}$ hergestellt, indem 540 µL Molybdänperoxyesterlösung und 150 µL Kaliumnitratlösung zu einer Mischung aus 56 µL Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon) und 157 µL Isopropanol gegeben wurden. Die so erhaltenen Mischungen wurden 30 min lang auf dem Orbitalschüttler homogenisiert und zur Gelierung bei Raumtemperatur für 6 Tage im Abzug belassen. Anschließend wurden die Gele nachfolgendem Temperaturprogramm im Ofen ausgesetzt: RT (Rate: 0,1 °C/min) → 100 °C, 1 h (Rate: 1 °C/min) → 400 °C, 5 h → RT.

3.1.11. Synthese von hochdivers dotiertem Zirkon

Zur Synthese von hochdivers dotiertem Zirkon wurde die nachstehende Rezeptur verwendet:



mit: A : Dotierelement
 a, b : molarer Anteil des Elementes
 KB : Komplexbildner
 Lsm : Lösemittel

Die Dotierelemente wurden als 0,1 M methanolische Lösungen verwendet, das Matrixelement wurde 1 M in Methanol gelöst, wobei $ZrO(NO_3)_2$ als Precursor diente. Um das Pipettieren zu beschleunigen wurde eine Mischung aus 10 mL Isopropanol, 180 µL Wasser und 50 µL HCl hergestellt, die fortan als Säuremix bezeichnet werden soll.

So wurden etwa zu Herstellung von $Zr_{90}Y_{10}$ 103 µL Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon) und 107 µL Isopropanol vorgelegt. Dazu wurden 248 µL Zirkonoxonitratlösung,

275 μL Yttriumnitratlösung und 274 μL Säuremix gegeben. Anschließend wurden die Mischungen 30 min auf dem Orbitalschüttler homogenisiert. Die Gelierung erfolgte bei RT im Abzug und dauerte 10 Tage. Danach wurden die Proben mit dem folgenden Temperaturprogramm kalziniert: RT (Rate: 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 300 $^{\circ}\text{C}$, 5 h \rightarrow RT.

3.1.12. Synthese von 50:50 Mischungen diverser Übergangsmetalloxide

Die Synthese von 50:50 Mischungen der Übergangsmetalle Co, Cr, Fe, La, Mo, Mn, Nb, Ni, Ta, Ti, V, Y, Zn und Zr erfolgte in Anlehnung an ein Verfahren, das von Wessler et al. zur Herstellung von dünnen Filmen entwickelt wurde.^[172] Dazu wurden die Acetylacetonate oder Alkoxide des jeweiligen Metalls mit einer Konzentration von 0,25 mol/L in einer 50:50 Mischung aus Isopropanol und Propionsäure gelöst. Precursoren, die sich bei Raumtemperatur nicht auflösten, wurden gewogen und danach bis zum Sieden erhitzt. Dabei bildeten sich homogene Lösungen und nach dem Abkühlen wurde erneut gewogen. Die Gewichtsdivergenz wurde durch Zugabe von frischer Propionsäure-Isopropanol Mischung ausgeglichen. Anschließend wurden die Oxide im Verhältnis 50:50 miteinander gemischt und einen Tag im Abzug bei Raumtemperatur sowie weitere 4 Tage im Trockenschrank bei 40 $^{\circ}\text{C}$ belassen. Die Kalzinierung wurde mit dem nachfolgenden Temperaturprogramm durchgeführt: RT (Rate: 28 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$) \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$, 5 h (Rate: 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 400 $^{\circ}\text{C}$, 5 h \rightarrow RT.

3.1.13. Fällung von Ag_2CrO_4 , BaCrO_4 und PbCrO_4

0,921 g K_2CrO_4 (5 mmol) wurden in 5 mL Wasser gelöst. Der Lösung wurden 1 mL 25 %iger NH_3 -Lösung und 136 mg Natriumacetat (5 mmol) zugesetzt. Anschließend wurden 1 M Lösungen der Fällungsreagenzien hergestellt, indem 2,082 g BaCl_2 (10 mmol), 2,326 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) und 3,312 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (10 mmol) in je 10 mL Wasser gelöst wurden. Diese wurden langsam zur rührenden Chromatlösung getropft, wodurch die Fällung initiiert wurde. Die erhaltenen Niederschläge wurden im Büchnertrichter mit 100 mL destilliertem Wasser gewaschen und im Ofen 24 h lang bei 100 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

3.2. Durchführung der Flüssigphasenhydrierungen

3.2.1. Durchführung der Hochdurchsatzversuche mittels *Chemspeed AcceleratorTM SLT 106*

Die nach 2.3.2. hergestellten Materialien wurden unter Zuhilfenahme eines Glasstabes im GC-Gläschen gemörsert. Um erhöhten Reinigungsaufwand zu vermeiden wurden die Hochdurchsatzversuche nicht direkt in den Druckblöcken des Chemspeed Roboters durchgeführt, sondern in Reagenzgläsern, deren Außenmaße exakt mit den Innenmaßen der Druckblöcke übereinstimmten. Für einen Hochdurchsatzversuch wurden jeweils etwa 40 mg Katalysator in einem Reagenzglas (100*16 mm) vorgelegt. Die Katalysatoraktivierung erfolgte in einem *Linn Highterm HAT 1400 VAC* bei einem H₂-Fluss von 833 mL/min mit dem folgenden Temperaturprogramm: RT (Rate: 5 °C/min) → 300 °C, 1 h → RT. Nach dem Abkühlen unter Stickstoff (500 mL/min) wurde der Ofen bei permanentem Inertgasstrom geöffnet und die Proben sofort mit Gummistopfen verschlossen. Zu jedem Katalysator wurde eine Lösung von Citral in Decan (Volumenverhältnis: 1,5 : 3,5) im Verhältnis 5 mL Lösung je 40 mg Katalysator gegeben und die Reagenzgläser wurden in den Hydrierblöcken versenkt. Diese wurden nach dem Zusammenbauen auf der Arbeitsfläche des Roboters installiert. Ab diesem Punkt wurde die Reaktion automatisch vom Roboter gesteuert. In der mitgelieferten Software wurden die gewünschten Schritte sequenziell einprogrammiert. Die Temperierung erfolgte über einen Huber 390 W Thermostat, der permanent Öl mit der gewünschten Temperatur durch die Doppelmäntel der Reaktoren pumpt. Der Druck wurde manuell mittels Manometer eingestellt. Die Durchmischung in den Reaktoren wurde mit einem im Roboter integrierten Orbitalerschüttler gewährleistet. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde mit einer Frequenz von 400 min⁻¹ geschüttelt.

Bei der Hydrierung anderer ungesättigter Aldehyde wurde analog verfahren. Wie bei den Citralhydrierungen wurden die ungesättigten Aldehyde mit einer Konzentration von 1,75 mol/L vorgelegt. Es mussten jedoch aus Löslichkeitsgründen andere Lösemittel als Decan verwendet werden. Bei den Reaktionen von Blätter- und Zimtaldehyd wurde Mesitylen als Lösemittel verwendet, im Falle von Furfural wurde Hexanol ausgewählt.

3.2.2. Durchführung der konventionellen Versuche mittels *Parr Autoklav*

Zur konventionellen Validierung der im Hochdurchsatz gefundenen Katalysatoren wurde ein 300 mL *Parr Autoklav* mit Steigrohr verwendet. Dieses wurde nachträglich in den Deckel des Reaktors eingebaut, wobei aus der verwendeten *Swagelok*-Kapillare (3,00*0,75 mm) eine Probenschleife mit einem Volumen von 0,7 mL geformt wurde. Vor jeder Probennahme wurde die Schleife jeweils einmal gespült und die erhaltene Substanz verworfen.

Das Verhältnis zwischen Katalysator und Substrat wurde im Vergleich zum Hochdurchsatzversuch konstant gehalten, die Ansatzgröße jedoch verzehnfacht (400 mg Katalysator + 50 mL Decan/Citral, 3,5 : 1,5). Der Katalysator wurde in einer Chemisorptionsbürette (vgl. Abbildung 73) bei einem H₂-Fluss von 50 mL/min am Probenvorbereitungsort einer *Sorptomatic 1990* vorbehandelt. Das verwendete Temperaturprogramm des Ofens war analog zu dem des *Linn* Ofens im Hochdurchsatzversuch: RT (Rate: 5 °C/min) → 300 °C, 1 h → RT. Nach Abschluss der Vorbehandlung wurde die Chemisorptionsbürette verschlossen und zusammen mit dem Glaseinsatz des Autoklaven, in welchen bereits die Reaktionsmischung gefüllt war, in einen Glovebag transferiert. Nach 10 minütigem, kräftigem Spülen mit N₂ wurde dieser verschlossen und der Katalysator konnte ohne Sauerstoffkontakt in die Lösung gegeben werden. Nun wurde der Autoklav zusammengebaut und dreimal mit 5 bar N₂ bedruckt und wieder entspannt. Zur Temperierung auf 90 °C wurde ein Heizmantel verwendet. Die Temperaturkonstanz im Reaktorinneren stellte sich nach ca. 1 h ein. Danach wurde der Reaktor mit H₂ auf 80 bar bedruckt und die Reaktion somit gestartet. Die Probennahme erfolgte über ein eingebautes Steigrohr mit einer 300 µL Probenschleife.

3.2.3. GC Analytik

Alle Proben wurden offline mit einem *Fisons GC 8000 Serie 2* mit automatischem Probeaufgeber analysiert. Das Gerät war mit einer *BP20* Wachssäule von *SGE* (L: 30 m; D: 0,32 mm; Filmdicke: 0,5 μm) und einem FID ausgestattet. Zur Analyse wurden je 10 μL Probensubstanz mit 900 μL Hexan verdünnt. Die verwendete Ofenmethoden und zugehörigen Retentionszeiten sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

GC-Ofenmethode	Substanz	Retentionszeit [s]
60 °C, 5 min (Rate: 20 °C/min) ↓ 200 °C, 5 min ↓ 60 °C	Citronellal	386
	3,7-Dimethyl-1-octanol	458
	Z-Citral	477
	E-Citral	497
	Citronellol	502
	Nerol	519
	Isogeraniol	521
	Geraniol	538
60 °C, 1 min (Rate: 20 °C/min) ↓ 200 °C, 7 min ↓ 60 °C	Dihydrozimtaldehyd	580
	Dihydrozimtalkohol	708
	Zimtaldehyd	717
	Zimtalkohol	906
	Hexanal	228
	Blätteraldehyd	308
	Hexanol	374
	Hex-2-en-1-ol	403
	Furfural	384
	Tetrahydrofurfuryl Alkohol	401
Fufrylalkohol	462	

Tabelle 16: Verwendete Ofenmethoden und zugehörige Retentionszeiten

Die Quantifizierung wurde nach der 100 %-Methode^[173] durchgeführt. Dabei wird die Summe aus den Flächen der Edukte und Produkte gleich 100 % gesetzt und der Flächenanteil eines Einzelpeaks als Flächenprozent F_i ausgegeben. Dies war möglich, da der verwendete FID ausschließlich die in einem Molekül vorhandenen Kohlenstoffe detektiert und in allen drei vermessenen Modellsystemen sowohl das Edukt als auch alle Produkte exakt dieselbe Anzahl an Kohlenstoffatomen besaßen. Umsatz und Selektivität wurden mit den nachfolgenden Formeln berechnet.

$$U = \left(1 - \frac{F(\text{Edukt})}{F(\text{Edukt}) + \sum F(\text{Pr odukte})} \right) \cdot 100\% \quad \text{und} \quad S_i = \frac{F_i}{\sum F(\text{Pr odukte})} \cdot 100\%$$

mit: U : Umsatz
 S_i : Selektivität bzgl. Komponente i
 F_i : Fläche der Komponente i im Chromatogramm

3.2.4. Berechnung der Standardweichungen

Die absolute Standardabweichung σ_x und die Relative Standardabweichung RSD wurden mit den nachfolgenden Formeln berechnet.^[174]

$$\sigma_x = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \quad \text{und} \quad RSD = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

mit: x_i : Messwert
 \bar{x} : Mittelwert
 N : Messwertanzahl

3.2.5. Berechnung von t_{30} und S_{30}

Für die Berechnung t_{30} und S_{30} wurde an die erhaltenen Messwerte in *Origin* jeweils eine Funktion angefitet. Dabei konnte der Verlauf des Umsatzes besonders gut mit der *Logistic* Funktion beschrieben werden, die hauptsächlich als Dosis-Antwort-Beziehung in der Pharmazie verwendet wird. Für die Simulation der Selektivität zeigte sich die Verwendung der *Asym2Sig* Funktion praktikabel. Mit dieser lassen sich asymmetrische, doppelt sigmoidale Verteilungen sehr leicht darstellen. Beide Funktionen sind in Abbildung 70 illustriert.

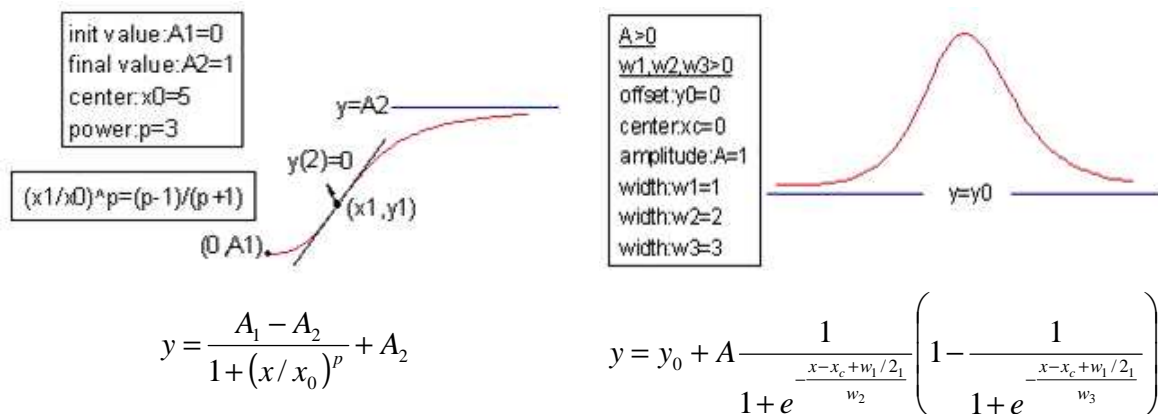


Abbildung 70: Kurvenverläufe und Gleichungen der *Logistic* (links) und *Asym2Sig* Funktion (rechts).^[175]

Nach dem Fitten der Umsatzkurve wurde die *Logistic* Funktion nach x (Zeit) aufgelöst und durch Einsetzen eines Umsatzes von 30 % für y (Umsatz) konnte t_{30} berechnet werden. Mit der erhaltenen Zeit wurde dann über die Fitfunktion der Selektivität der benötigte Wert S_{30} berechnet. In Abbildung 71 sind die Umsatz- und Selektivitäts-Zeit-Kurven des Katalysators $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$ mit den angefitteten Funktionen dargestellt.

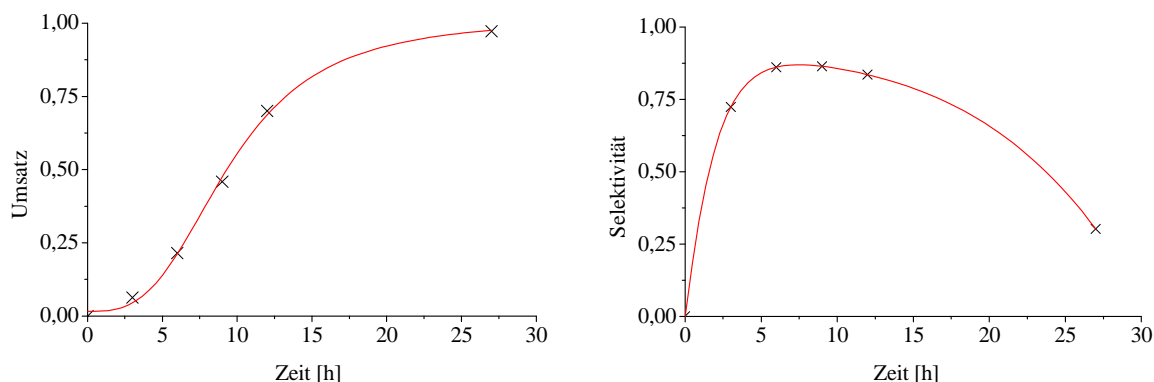


Abbildung 71: Gefitteter Umsatz und Selektivitätsverlauf der Hydrierung von Citral mit $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$. Reaktionsbedingungen: $p = 80$ bar, $T = 90$ °C. Dabei sind: x: Messwerte, — : Gefittete Kurven.

Mit den Messwerten von nahezu allen konventionell getesteten Katalysatoren konnten ähnlich gute Fitergebnisse wie im gezeigten Fall von $\text{Co}_{98}\text{Si}_2$ erzielt werden. Die Kurvenfits trafen die Messwerte besonders gut im interessanten Bereich zwischen 5 und 12 h Reaktionszeit, da in diesem Zeitfenster bei den meisten Katalysatoren der geforderte Umsatz von 30 % erreicht wurde.

3.3. Durchführung der Flüssigphasendecarboxylierungen

3.3.1. Herstellung des Acetatpuffers

39 g Natriumacetat (0,475 mol) wurden in 100 mL Wasser gelöst. Anschließend wurde soviel Eisessig zugegeben, bis der pH exakt 4,2 betrug. Dazu wurden etwa 8 mL Eisessig verbraucht. Die pH-Kontrolle erfolgte mittels pH-Meter.

3.3.2. Durchführung einer HT-Flüssigphasendecarboxylierung

Als Reaktionsgefäße für die Flüssigphasendecarboxylierung wurden *Crimp Top Vials* von *Thermo Scientific* (2,5 mL finish, 12x32 mm, Part Number: 60180-503) verwendet. Die GC-Gläschen mit den Katalysatoren (je 150 μmol) wurden in den Reaktorblock gestellt und anschließend wurde mit einer Multipipette in jedes Vial 1 mL einer 0,5 M Lösung von Methyl-

rot in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gegeben. Im Falle einer reduktiven Vorbehandlung wurden die entsprechenden Materialien vorher in einem *Linn Highterm HAT 1400 VAC* bei einem H₂-Fluss von 833 mL/min mit dem folgenden Temperaturprogramm reduziert: RT (Rate: 5 °C/min) → 300 °C, 1 h → RT. Dann erfolgte die Zugabe der Eduktmischung unter N₂-Atmosphäre in einem Glovebag. In jedes Vial wurde ein Rührfisch gegeben und der Reaktordeckel aufgesetzt. Die Reaktion erfolgte bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 rpm und einer Temperatur von 120 °C. Die Reaktionszeit betrug je nach System zwischen 2 und 24 h. Als Referenzkatalysator diente der von Goossen et al.^[146] entwickelte homogene Kupferkatalysator bestehend aus 1,8 mg Cu₂O (12,5 μmol) und 4,5 mg 1,10-Phenanthrolin (25 μmol). Zur Verdünnung wurde mittels eines *Zinsser Lissy* Pipettierroboters eine Probe von 10 μL entnommen und mit 450 μL Methanol vermischt. Dieser Schritt wurde mit der erhaltenen Probe wiederholt, um so insgesamt eine Verdünnung von 1 : 2025 zu realisieren. Dies war nötig, um den Lambert-Beer Bereich bei der anschließenden UV-VIS Messung nicht zu überschreiten. Im letzten Pipettierschritt wurden vom Roboter jeweils 100 μL der verdünnten Proben sowie 100 μL Acetatpuffer in ein Vial einer 96-Well Multititerplatte transferiert. Die Analyse erfolgte vollautomatisch in einem *Biotek PowerWave XS* UV-VIS Spektrometer bei den Absorptionsmaxima der Farbstoffe (415 und 510 nm).

3.3.3. Aufreinigen des Nebenproduktes mittels präparativer DC und HPLC

Zur Aufreinigung des Nebenproduktes der Flüssigphasendecarboxylierung wurde zunächst mit dem gesamten Reaktionsgemisch eines Hochdurchsatzversuches eine präparative DC angefertigt. Dazu wurde eine 20 mal 20 cm DC-Fertigplatte *Kieselgel 60 F₂₅₄* der Firma *Merck* mit einer Schichtdicke von 0,25 mm verwendet, als Laufmittel diente ein Gemisch aus 10 % Essigester in Hexan. Nach der Entwicklung wurde das Kieselgel mit dem Nebenprodukt von der Platte gelöst, mit Essigester gewaschen, abfiltriert und das Filtrat einrotiert. Die so erhaltene Substanz wurde in 0,5 mL Methanol aufgenommen und unter Zuhilfenahme einer semipräparativen HPLC *Agilent 1200 series* ausgestattet mit einem MWD (multiple wave length detector) und einer *Agilent C18*-Säule (d = 25 mm, L = 125 mm) nochmals purifiziert. Die Probenaufgabe erfolgte manuell und es wurde ein Lösemittelgradient gestartet. Dazu wurde die Zusammensetzung eines Methanol-Wasser-Laufmittelgemischs über einen Zeitraum von 45 min von 25 % Wasser auf 100 % Wasser gesteigert, wobei jeweils 1 % Ameisensäure zugesetzt wurde.

Die Identifizierung der so aufgereinigten Substanz wurde mit einer MS-Analyse durchgeführt, wobei ein *TSQ Quantum* Massenspektrometer der Firma *Thermo Finnigan* ausgestattet mit einer ESI-Quelle und einem dreifach Quatrupol Massenspektrometer, verwendet wurde.

3.4. Durchführung der Gasphasendecarboxylierungen

3.4.1. Durchführung einer HT-Gasphasendecarboxylierung

Für eine HT-Messung mittels ortsaufgelöster GC wurde die betreffende Bibliothek in den Reaktorblock eingebaut und mit einer 15 mm dicken Keramikmaske abgedeckt. Da diese Maske ebenfalls 207 Löcher in gleicher Geometrie wie die Bibliothek besaß, entstand so ein Sackloch, das als Reaktionsraum fungierte. Der Inertgasfluss (N_2) wurde durch eine Waschflasche geleitet, die in einem Wasserbad auf 50 °C temperiert wurde. Diese Art von Versuchsaufbau verlangte es, dass alle Zu- und Ableitungen beheizt wurden, um eine Kondensation der Essigsäure zu verhindern. Dazu wurden die Kapillaren mit Heizbändern auf ca. 100 °C erwärmt. Die Einleitung des Feedgases (10 mL/min) in den Reaktorraum und die Probennahme des GC (2 mL/min) erfolgten über eine Nadel die eine fixe Position besaß. Für die Gasdosierung wurden Massflowcontroller und Steuergeräte der Firma *Bronkhorst Hi-Tect* verwendet, die Temperaturregelung erfolgte mit Reglern der Firma *Jumo*. Der Reaktor selbst war eine Anfertigung der universitären Werkstätten.

Da der Reaktor auf einem xyz-Tisch montiert war, konnten so alle Reaktionsräume einzeln angefahren werden. Die Nadel verblieb jeweils für 180 s in einem Reaktorloch, um einen stationären Zustand der Reaktion zu erreichen. Gleichzeitig wurde die Probenschleife des GC permanent mit der Produktgasmischung gespült und nach Ablauf der Zeit wurde die Analyse über ein pneumatisches Steuersystem gestartet. Um sicherzustellen, dass genügend Zeit für die Fertigstellung der Analyse vorhanden war, wurde das nächste Reaktorloch erst nach einer Wartezeit von 400 s angesteuert.

Zur GC Analyse wurde ein *Agilent 6890* GC ausgestattet mit einer Sol-Gel-Wachs Säule von *SGE* (L:30 m; D: 0,32 mm; Filmdicke: 0,5 µm) und einem FID verwendet. Als Trägergas diente Stickstoff und der Ofen durchlief während einer Analyse das folgende Temperaturprogramm: 60 °C (Rate: 20 °C/min) → 160 °C, 1 min → 60 °C

3.4.2. Durchführung einer Gasphasendecarboxylierung im Strömungsrohrreaktor

Die Gasphasenversuche im Strömungsrohrreaktor wurden in Glasreaktoren durchgeführt. Diese hatten einen Durchmesser von 6 mm und in der Mitte eine eingeschmolzene Glasfritte auf welcher der Katalysator platziert wurde. Die Reaktorheizung bestand aus einem selbst angefertigten Röhrenofen, der durch einen Temperaturregler der Firma *Jumo* gesteuert wurde. Die Temperaturkontrolle wurde über ein PT100 Thermoelement, das die Katalysatorschüttung penetrierte, gewährleistet. Gasversorgung und Anreicherung des Gasstromes mit Essigsäure

wurden auf die gleiche Weise wie in den bereits unter 3.4.1 besprochenen HT-Versuchen realisiert. Abbildung 72 zeigt ein Schema des gesamten Versuchsaufbaus.

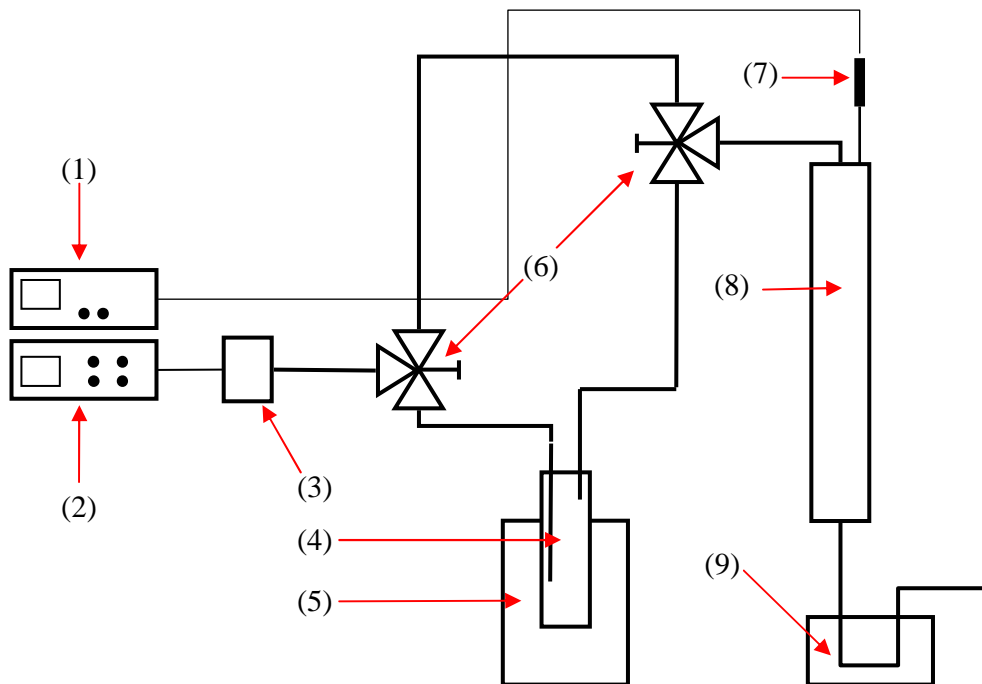


Abbildung 72: Schema der Gasphasenanlage für die konventionelle Testung von Katalysatoren für die Gasphasendecarboxylierung. Dabei sind:
 (1) Steuergerät für den Röhrenofen, (2) Steuergerät für die Massendurchflussregler, (3) Massendurchflussregler, (4) Waschflasche gefüllt mit Essigsäure, (5) Kryostat mit 60 °C warmem Wasser, (6) Dreiwegehähne, (7) PT100 Thermoelement, (8) Röhrenofen mit Reaktor, (9) Kühlfalle, mit Aceton-Trockeneis auf -78 °C temperiert.

Der typische Ablauf eines Gasphasenexperiments soll nun beschrieben werden. 100 mg der Siebfraktion 100-200 µm des Katalysators wurden mit 100 mg Seesand der Siebfraktion 300-500 µm gemischt und in den Reaktor gefüllt. Nach Platzieren des Thermoelements wurde ein Gasfluss von 50 mL N₂ eingestellt und mit dem Temperieren des Reaktors begonnen. Bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Gasstrom über einen Bypass an der Waschflasche vorbeigeleitet. Erst nach Erreichen einer Temperaturkonstanz, was üblicherweise etwa 20 min dauerte, wurde der Gasstrom vom Bypass zur Waschflasche umgeschaltet und dadurch die Reaktion gestartet. Die Reaktionsprodukte wurden jeweils für eine Dauer von 30 min gesammelt. Die Analyse der Produkte erfolgte offline mittels GC, wobei die Proben in gleicher Weise wie in den HT-Versuchen untersucht wurden. Die Probeninjektion erfolgte über einen automatischen Probenaufgeber. Zur Herstellung der jeweiligen Proben wurde das Produktgemisch hinter dem Reaktor mit einer Kühlfalle bei -78 °C auskondensiert und nach jeder Messung mit 900 µL Methanol aus der Kühlfalle gespült. Von der so enthaltenen Pro-

duktlösung wurden 40 μL entnommen und für die GC-Analyse mit 900 μL Methanol verdünnt.

3.4.3. Berechnung des Umsatzes Gasphasendecarboxylierung

Um die Umsätze bei den Gasphasendecarboxylierungen direkt aus den Peakflächen von Aceton und Essigsäure berechnen zu können wurden mehrere Mischungen der Komponenten hergestellt und daraus ein relativer response Faktor (RRF)^[173] von 0,43 mit der nachfolgenden Formel berechnet.

$$RRF_{AcOH} = \frac{c_{AcOH} / F_{AcOH}}{c_{Aceton} / F_{Aceton}}$$

mit: RRF_{AcOH} : relativer response Faktor von Essigsäure
 c_i : Konzentration der Substanz i
 F : Peakfläche im GC-Spektrum

Dies bedeutet, dass das Signal, welches eine bestimmte Stoffmenge Essigsäure am FID verursacht, nur 0,43 mal so groß ist, wie das Signal der gleichen Stoffmenge Aceton. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass ein Acetonmolekül durch die Reaktion von zwei Essigsäuremolekülen entsteht, was zur Folge hat, dass sich der Gesamtumsatz einer Reaktion unter der Annahme von 100 %iger Selektivität bzgl. des Produkts Aceton mit nachfolgender Gleichung berechnen lässt.

$$U = \left(1 - \frac{F_{AcOH}}{F_{AcOH} + (2 \cdot F_{Aceton} / 0,43)} \right) \cdot 100\%$$

mit: RRF_{AcOH} : relativer response Faktor von Essigsäure
 c : Konzentration der jeweiligen Substanz
 F : Peakfläche im GC-Spektrum

In den GC-Spektren wurden außer Essigsäure und Aceton keine anderen Substanzen gefunden. Somit konnte direkt aus den Peakflächen eines GC-Spektrums die Aktivität eines Materials berechnet werden.

3.5. Katalysatorcharakterisierung

3.5.1. Thermogravimetriemessungen

Alle Thermogravimetriemessungen wurden mit einer *Shimatsu TGA-50* bei einem Gasfluss von jeweils 50 mL/min H₂ angefertigt. Die Proben wurden vor der Messung zur Vorbehandlung in synthetischer Luft (50 mL/min) mit 5 °C/min von RT auf 800 °C erhitzt, um Wasser und Verunreinigungen zu entfernen.

3.5.2. Röntgenographische Analyse

Zur röntgenographischen Untersuchung der Katalysatoren wurde ein *Siemens D5000* Diffraktometer mit einem 4-Kreis Goniometer mit Eulerwiege der Fa. *Huber* in Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Das Gerät ist mit einer *Bruker AXS Keramikröhre* mit Feinfokus (Typ-Bez.: *KFF-Mo-2K*) und einem energieauflösenden Halbleiterdetektor der Fa. *Keve* ausgestattet (*Keve Psi Peltier Cooled Si(Li) Detector System* mit Energiefilter bei $E = 17.54 \text{ keV} \pm 150 \text{ eV}$).

Aufgrund der starken Röntgenfluoreszenz die bei der Verwendung von Cu_{K,α}-Strahlung auftritt, wurden alle Messungen mit Mo_{K,α}-Strahlung ($\lambda = 70,926 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte nach Reduktion in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 300 µm.

3.5.3. Oberflächenanalyse mittels Gasadsorption

Alle Sorptionsmessungen wurden mit einer *Sorptomatic 1990* von *Carlo Erba Instruments* angefertigt. Die Probenvorbereitung bei den N₂-Physisorptionsmessungen erfolgte durch evakuieren, während die Probe dem folgenden Temperaturprogramm ausgesetzt war: RT (Rate: 5 °C/min) → 200 °C, 1 h → RT.

Zur Vermessung der Katalysatoren in der aktivierten Form wurden diese am Probenport der Sorptomatik im H₂-Fluss (50 mL/min) reduziert, wobei die Ofentemperatur wie folgt gesteuert wurde: RT (Rate: 5 °C/min) → 300 °C, 1 h → RT. Dann wurde die Vorbehandlung wie zuvor beschrieben angeschlossen.

Mit den Messdaten wurde die Oberfläche nach der BET-Theorie^[176] berechnet, für die Bestimmung der Porenverteilung nach BJH^[177] wurde der Desorptionsast der Isotherme verwendet. Die Berechnung des Porenvolumens erfolgte nach Gurvitch^[178].

3.5.4. Durchführung von statisch-volumetrischen Chemisorptionsmessungen nach DIN 66136-3

Mit der *Sorptomatic 1990* können statisch-volumetrische Chemisorptionsmessungen nach DIN 66136-3 angefertigt werden. Dazu wird üblicherweise eine Durchflussbürette wie in Abbildung 73 schematisch dargestellt verwendet.

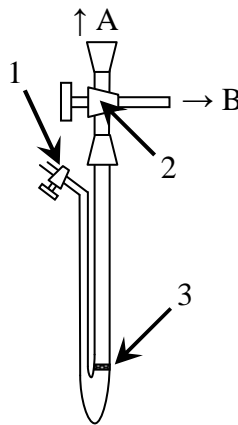


Abbildung 73: Schematische Darstellung einer Chemisorptionsbürette (1: Zweiwegehahn, Gasanschluss zur Probenvorbereitung; 2: Dreiwegehahn; 3: Glasfritte; A: Anschluss Richtung *Sorptomatic*; B: Anschluss Abzug)

Im Folgenden soll die Vorgehensweise einer solchen Messung im Zuge dieser Arbeit beschrieben werden. Zunächst wurde die Probe, üblicherweise etwa 400 mg, auf der Glasfritte der Bürette platziert und diese am Probenvorbereitungsanschluss der *Sorptomatic* montiert. Zur Probenvorbereitung wurde unter H_2 -Strom (50 mL/min) das folgende Ofenprogramm durchlaufen: RT (Rate: 5 °C/min) \rightarrow 300 °C, 1 h \rightarrow RT. Anschließend wurde die Bürette für 1 h bei einer Ofentemperatur von 250 °C evakuiert, um den chemisorbierten Wasserstoff zu entfernen. Danach wurde die erste Messung (vgl. (a), Abbildung 74) angefertigt, wobei sich die resultierende Isotherme additiv aus der chemi- und physisorbierten Gasmenge zusammensetzt. Die Bürette wurde dazu am Messport montiert und gleichzeitig in einen Dewar mit 23 °C warmen Wasser getaucht.

Zur Anfertigung der zweiten Messung (vgl. (b), Abbildung 74) wurde die Bürette nochmals für eine 1 h evakuiert, diesmal jedoch bei Raumtemperatur, um nur die physisorbierten Gasmoleküle zu entfernen. Es erfolgte eine erneute Vermessung analog zur Ersten, wobei nun lediglich die physisorbierte Gasmenge bestimmt wurde. Nach abermaligen Evakuieren wurde schließlich noch der Leerwert der Bürette bestimmt. Die Messung erfolgte mit Helium als Adsorbat bei einer Bürettentemperatur von 23 °C

Abbildung 74 zeigt schematisch die beiden Messungen (a) und (b). Die Isothermen sind typischerweise Typ I (Langmuir), da bei der Chemisorption eine Monolage auf der Oberfläche gebildet wird.

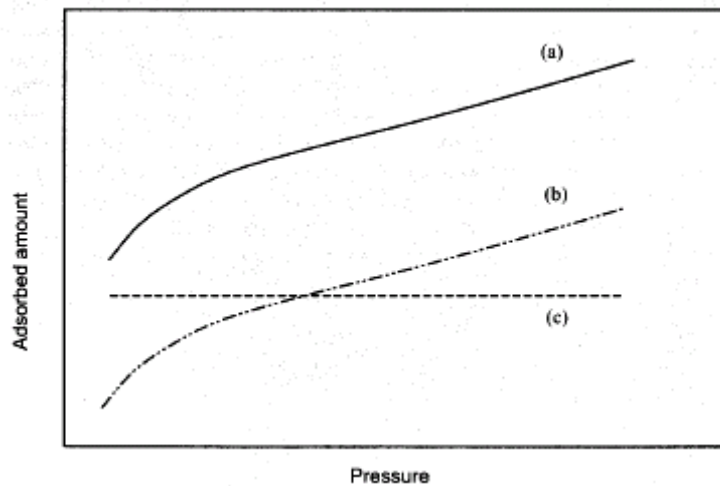


Abbildung 74: Schematische Darstellung der beiden Teilmessungen (a) und (b) einer Chemisorptionsmessung sowie der resultierenden Chemisorptionskurve (c).^[179] Dabei entsprechen: (a): chemi- und physisorbierte Gasmenge, (b) physisorbierte Gasmenge, (c) Differenz zwischen (a) und (b), d.h. chemisorbierte Gasmenge.

Die Kurve (c), welche durch Differenzbildung von (a) und (b) erhalten wird, stellt die eigentliche Chemisorptionskurve dar. Extrapoliert man diese bis zum Druck 0 torr („extrapolation to zero pressure“), so erhält man am Schnittpunkt der y-Achse die Adsorbierte Gasmenge der Monolage. Üblicherweise werden für die Extrapolation laut DIN 66136 Messpunkte im Bereich zwischen 150 und 300 torr verwendet.

Unter den Annahmen, dass Wasserstoff dissoziativ chemisorbiert und jedes Metallzentrum genau ein Wasserstoffatom anlagert lässt sich mit der Kenntnis der Stoffmenge einer Monolage

Adsorbat n_m die aktive Metalloberfläche S_{Me} berechnen nach: $S_{Me} = \frac{n_m \cdot N_A \cdot a}{x}$. Hierbei

ist N_A die Avogadrokonstante und x der Stöchiometriefaktor des Adsorbates (für Wasserstoff: 0,5). Weiterhin ist die Kenntnis der Querschnittsfläche a des jeweiligen Metallzentrums nötig, um die Größe der aktiven Metalloberfläche zu berechnen. Diese beträgt $6,5 \text{ \AA}^2$ pro Cobaltatom.^[180]

3.5.5. Durchführung der H₂-TPD-Messungen

Für die H₂-TPD-Messungen wurden ein *TPDRO 1100 Series* von *Thermo Electron* verwendet. Zur Vorbehandlung wurden die Proben mit einer Heizrate von 10 °C/min in einem Strom von 4,95 % H₂ in Argon mit einem Fluss von 20 mL/min auf 350 °C erhitzt und eine 1 h lang reduziert. Nach Abkühlen im Gasstrom erfolgte die TPD Messung mit den gleichen Parametern wie die Reduktion, jedoch mit reinem Argon als Inertgas.

3.5.6. REM-Messungen

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem *JSM-7000F* der Firma *JEOL* angefertigt. Das Gerät besitzt einen modifizierten Schottky Feldemitter zur Strahlenerzeugung, der Elektronen im Energiebereich von 0,5-30 keV emittieren kann und ein Auflösungsvermögen von 1,2-3 nm besitzt. Die möglichen Arbeits-Moden sind die Abbildung von rückgestreuten Elektronen oder Sekundärelektronenabbildung. Weitere Zusatzgeräte sind ein energiedispersives Röntgenspektrometer *Genesis 2000* von *EDAX* zur Punkt- und Linien-Anlyse (Mapping) sowie ein wellenlängendispersives Röntgenspektrometer *LambdaSpec Modell: TEXS (transition elements X-ray spectrometer)* von *EDAX* zur Erfassung der Übergangselemente.

3.5.7. NMR- und ICPMS-Messungen

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren wurden die Proben in CDCl₃ gelöst und in einem *Bruker Avance Ultra Shield 400+* Spektroskop vermessen.

Die ICPMS Messungen wurden mit einem *VG Elemental Plasma Quad 3* Massenspektrometer durchgeführt. Um den heterogenen Katalysator abzutrennen wurden die Proben zunächst dreimal abzentrifugiert (6000 rpm, 15 min). Danach wurden die Proben mit konzentrierter HNO₃ zweimal 1:1000 verdünnt und schließlich massenspektrometrisch auf ⁶³Cu untersucht.

4. Literaturverzeichnis

- [1.] D. L. Boger, J. Desharnais, K. Capps, *Angew.Chem.* **2003**, *115* 4270-4309; *Angew.Chem.Int.Ed.* **2003**, *42* 4138-4176.
- [2.] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew.Chem.* **2007**, *119* 6122-6179; *Angew.Chem.Int.Ed.* **2007**, *46* 6016-6067.
- [3.] M. Krämer, T. Schmidt, K. Stöwe, W. F. Maier, *Appl.Catal., A* **2006**, *302* 257-263.
- [4.] T. Schmidt, G. Frenzer, W. F. Maier, in *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials*, CRC Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York **2006**, p. pp. 173-192.
- [5.] *Positionspapier: Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung*, Dechema-Arbeitskreis Hochdurchsatzforschung für Materialien, Katalysatoren und Formulierungen, Frankfurt am Main **2006**.
- [6.] H. Simon, *Hidden Champions des 21. Jahrhunderts: Die Erfolgsstrategien unbekannter Weltmarktführer*, 1 ed. Campus Verlag, Frankfurt/Main **2007**.
- [7.] J. J. Hanak, *J.Mater.Sci.* **1970**, *5* 964-971.
- [8.] M. Geyson, R. H. Meloen, S. Barteling, *J.Proc.Natl.Acad.Sci.* **1984**, *91* 3998-4005.
- [9.] R. Hoffmann, *Angew.Chem.* **2001**, *113* 3439-3443; *Angew.Chem.Int.Ed.* **2001**, *40* 3337-3340.
- [10.] X.-D. Xiang Xiaodong Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-W. Wang, X. H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268* 1738-1740.
- [11.] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. Mc Farland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, *389* 944-948.
- [12.] B. J. de Gans, U. S. Schubert, *Macromol.Rapid Commun.* **2003**, *24* 659-666.
- [13.] B. J. de Gans, E. Kazancioglu, W. Meyer, U. S. Schubert, *Macromol.Rapid Commun.* **2004**, *25* 292-296.
- [14.] C. A. Tweedie, D. G. Anderson, R. Langer, K. J. Van Vliet, *Adv.Mat.* **2005**, *17* 2599-2604.
- [15.] K. Fujimoto, K. Takada, T. Sasaki, M. Watanabe, *Appl.Surf.Sci.* **2004**, *223* 49-53.
- [16.] T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *Electrochem.Commun.* **2002**, *4* 442-446.
- [17.] S. Jayaraman, S. H. Baeck, T. F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. W. McFarland, *Rev.Sci.Instrum.* **2005**, *76* 062227/1-062227/5.

- [18.] T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Yamada, H. Shioyama, *Appl.Surf.Sci.* **2004**, 223 102-108.
- [19.] R. Cremer, D. Neuschutz, *Surf.Coat.Technol.* **2001**, 146-147 229-236.
- [20.] R. Cremer, D. Neuschutz, *Int.J.Inorg.Mater.* **2001**, 3 1181-1184.
- [21.] T. Hasegawa, T. Kageyama, T. Fukumura, N. Okazaki, M. Kawasaki, H. Koinuma, Y. K. Yoo, F. Duewer, X.-D. Xiang, *Appl.Surf.Sci.* **2002**, 189 210-215.
- [22.] E. D. Specht, A. Rar, G. M. Pharr, E. P. George, P. Zschack, H. Hong, J. Ilavsky, *J.Mat.Res.* **2003**, 18 2522-2527.
- [23.] X.-D. Xiang, *Appl.Surf.Sci.* **2002**, 189 188-195.
- [24.] M. Bulut, L. E. M. Gevers, J. S. Paul, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *J.Agric.Food.Chem.* **2006**, 8 168-173.
- [25.] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, J. S. Paul, I. F. J. Vandelecom, P. A. Jacobs, *J.Memb.Sci.* **2005**, 250 305-310.
- [26.] J. Scheidtmann, A. Frantzen, G. Frenzer, W. F. Maier, *Meas.Sci.Technol.* **2005**, 16 119-127.
- [27.] U. Simon, D. Sanders, J. Jockel, T. Brinz, *J.Comb.Chem.* **2005**, 7 682-687.
- [28.] M. L. Bricker, J. W. A. Sachtler, R. D. Gillespie, C. P. McGonegal, H. Vega, D. S. Bem, J. S. Holmgren, *Appl.Surf.Sci.* **2004**, 223 109-117.
- [29.] A. Corma, J. M. Serra, A. Chica, *Catal.Today* **2003**, 81 495-506.
- [30.] A. Hagemeyer, B. Jandeleit, Y. Liu, D. M. Poojary, H. W. Turner, A. F. Volpe, Henry W., *Appl.Catal., A* **2001**, 221 23-43.
- [31.] M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 78 73-81.
- [32.] J. Urschey, A. Kuehnle, W. F. Maier, *Appl.Catal., A* **2003**, 252 91-106.
- [33.] W. F. Maier, *Angew.Chem.* **1999**, 111 1294-1296; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38 1216-1218.
- [34.] T. Wickens, G. Keppel, *Design and Analysis: A Researcher's Handbook*, 4th ed. Pearson, Prentice Hall, New York **2004**.
- [35.] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley Longman, Bonn **1989**.
- [36.] C. Darwin, *On the Origin of Species: By Means of Natural Selection or the Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life*, Dover Giant Thr. ed. Dover Publ. Inc., Dover **2006**.
- [37.] S. Kito, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl.Catal., A* **1994**, 114 173-178.

- [38.] M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Ito, *Appl.Catal., A* **1995**, 132 261-270.
- [39.] L. Glielmo, M. Milano, S. Santini, *IEEE-ASME Transactions on Mechatronics* **2000**, 5 132-141.
- [40.] A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás, *J.Catal.* **1990**, 1 243-259.
- [41.] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, Z. Liu, *React.Kinet.Catal.Lett.* **2008**, 93 11-17.
- [42.] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns, *Chem.Eng.J.* **2001**, 82 3-11.
- [43.] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem.Eng.Proc.* **2000**, 23 413-41.
- [44.] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew.Chem* **1999**, 111 2971-2975; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38 2800-2803.
- [45.] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew.Chem.* **1998**, 110 629-631; *Angew.Chem.Int.Ed* **1998**, 37 609-611.
- [46.] J. Klein, C. W. Lettmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew.Chem.* **1998**, 110 3557-3561; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1998**, 37 3369-3372.
- [47.] J. M. López-Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez, A. Dejoz, *Chem.Commun.* **2002**, 17 1906-1907.
- [48.] N. Yao, G. Xiong, M. He, S. Sheng, W. Yang, X. Bao, *Chem.Mater.* **2002**, 14 122-129.
- [49.] M. Lucas, P. Claus, *Appl.Catal., A* **2003**, 254 35-43.
- [50.] J. M. Newsam, T. Bein, J. Klein, W. F. Maier, W. Stichert, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 48 355-365.
- [51.] H. M. Geysen, R. H. Meloen, S. M. Barteling, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA* **1984**, 81 3998-4002.
- [52.] J. Klein, T. Zech, J. M. Newsam, S. A. Schunk, *Appl.Catal., A* **2003**, 254 121-131.
- [53.] I. Takeuchi, *Appl.Surf.Sci.* **2002**, 189 353-357.
- [54.] I. Takeuchi, R. B. van Dover, H. Koinuma, *MRS Bull.* **2002**, 27 301-308.
- [55.] H. M. Reichenbach, P. J. McGinn, *Appl.Catal., B* **2003**, 244 101-114.
- [56.] M. Woodhouse, G. S. Herman, B. A. Parkinson, *Chem.Mater.* **2005**, 17 4318-4324.
- [57.] A. Corma, J. M. Serra, M. Jose, *Catal.Today* **2005**, 107-108 3-11.
- [58.] S. Voelkening, A. Ohrenberg, D. G. Duff, *Chem.Eng.Tech.* **2004**, 76 718-722.
- [59.] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kuhling, A. Holzwarth, *Ang.Chem.* **1998**, 110 2792-2795; *Ang.Chem.Int.Ed.* **1998**, 37 2647-2650.

- [60.] D. Karstädt, K.-P. Möllmann, F. Pinno, M. Vollmer, *PHYUZ* **1998**, 29 6-15.
- [61.] G. Georgiades, Self, V.A., P. A. Sermon, *Angew.Chem.* **1987**, 99 1050-1052; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1987**, 26 1042-1043.
- [62.] A. Holzwarth, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew.Chem.* **1998**, 110 2788-2792; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1998**, 37 2644-2647.
- [63.] M. Krämer, M. Duisberg, K. Stöwe, W. F. Maier, *J.Catal.* **2007**, 251 410-422.
- [64.] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angew.Chem.* **2004**, 116 2062-2066; *Angew.Chem.Int.Ed.* **2004**, 43 2028-2031.
- [65.] T. X. Sun, *Biotechnol.Bioeng.* **1999**, 61 193-201.
- [66.] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Saragapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, 280 1735-1737.
- [67.] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, H. W. Weinberg, *Angew.Chem.* **1999**, 111 507-512; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38 484-488.
- [68.] S. M. Senkan, S. Ozturk, *Angew.Chem.* **1999**, 111 867-871; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38 791-795.
- [69.] M. Orschel, J. Klein, H. Schmidt, W. Maier, *Angew.Chem.* **1999**, 111 2961-2965; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38 2791-2794.
- [70.] P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, *Catal.Today* **2001**, 67 319-339.
- [71.] J. Han, M. Kamber, *Data Mining - Concepts and Techniques*, 2nd ed. Morgan Kaufmann Publishers, San Francisco **2006**.
- [72.] J. W. Lee, J.-S. Lee, M. Kang, A. I. Su, Y.-T. Chang, *Chem.Eur.J.* **2006**, 12 5691-5696.
- [73.] A. Frantzen, D. Sanders, J. Scheidtmann, U. Simon, W. Maier, *QSAR Comb.Sci.* **2005**, 24 22-28.
- [74.] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York **1990**.
- [75.] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu.Rev.Mater.Res.* **2006**, 36 281-331.
- [76.] IMST - Institut für Werkstoff- und Oberflächentechnologie, Kiel. Dünne Funktionschichten aus dem Sol-Gel Verfahren.
<http://www.imst.fh-kiel.de/dedi/imst/index.php?idcatside=143> . **2009**.
- [77.] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J.Mater.Chem.* **2004**, 14 3113-3123.
- [78.] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, *J.Electrochem.Soc.* **1993**, 140 3555-3559.
- [79.] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl.Catal., A* **1998**, 174 137-146.

- [80.] C. T. Kreske, M. E. Leonwitz, W. J. Roth, J. C. Varuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359 710-712.
- [81.] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnanaey, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Varuli, O. M. Yaghi, *Chem.Mat.* **1999**, 11 2633-2656.
- [82.] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23 ed. S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig **1998**.
- [83.] A. S.Guram, F. R. Briggs, D. Olson, T. C. Eisenschmid, D. L. Packett, E. B. Tjaden, Patent, [U.S.6,191,324], **2003**.
- [84.] G. Wegner, G. Kaibel, J. Therre, W. Aquila, H. Fuchs, Patent, [EP2007/060115], **2007**.
- [85.] P. Rylander, *Catalytic hydrogenation in organic synthesis*, Academic Press, New York, San Francisco, London **1979**.
- [86.] P. Claus, H. Hofmeister, *J.Phys.Chem.B* **1999**, 103 2766-2775.
- [87.] T. B. L. W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponec, *J.Catal.* **1995**, 151 431-438.
- [88.] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem.Eng.Tech.* **2006**, 78 923-929.
- [89.] T. Gerlach, H.-G. Göbbel, F. Funke, Patent, [EP1317959B1], **2002**.
- [90.] U. K. Sing, M. A. Vannice, *J.Catal.* **2001**, 199 73-84.
- [91.] C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl.Catal., A* **1999**, 185 181-183.
- [92.] K. Kouachi, G. Lafaye, C. Epecel, O. Cerhifi, P. Marecot, *J.Mol.Catal.A: Chem.* **2008**, 280 52-60.
- [93.] Y. Nitta, T. Imanaka, T. Imanaka, *J.Catal.* **1990**, 126 235-245.
- [94.] Riva R., H. Miessner, R. Vitali, G. Del Piero, *Appl.Catal., A* **2000**, 196 123.
- [95.] W. J. Peppel, N. J. Lodi, Patent, [U.S.2,448,047], **1948**.
- [96.] P. Gallezot, D. Richard, *Cat.Rev.* **1998**, 40 81-126.
- [97.] C. E. Volckmar, M. Bron, U. Bentrup, A. Martin, P. Claus, *J.Catal.* **2009**, 261 1-8.
- [98.] B. Campo, C. Petit, M. A. Volpe, *J.Catal.* **2008**, 254 71-78.
- [99.] C. Milone, L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem.Commun.* **2002**, 868-869.
- [100.] P. Maki-Arvela, L.-P. Tiainen, A. K. Neyestanaki, R. Sjoholm, T.-K. Rantakyla, E. Laine, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Appl.Catal., A* **2002**, 237 181-200.
- [101.] J. L. Paramus, A. Friedman, Patent, [U.S.3,280,192], **1966**.

- [102.] R. J. Madon, J. P. O'Connell, M. Boudart, *AIChE J.* **1978**, *24* 904-911.
- [103.] R. Adams, S. E. Garvey, *J.Am.Chem.Soc.* **1926**, *48* 477-482.
- [104.] A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *J.Catal.* **2007**, *247* 155–165.
- [105.] H. Yoshitake, Iwasawa, Y., *J.Catal.* **1990**, *125* 227-242.
- [106.] C. G. Raab, J. A. Lercher, *Catal.Lett.* **1993**, *18* 99-109.
- [107.] G. J. Hutchings, F. King, I. P. Okoye, M. B. Padley, C. H. Rochester, *J.Catal.* **1994**, *148* 453-463.
- [108.] T. B. L. W. Marinelli, V. Ponec, *J.Catal.* **1995**, *156* 51-59.
- [109.] B. Coq, F. Figueras, *Coord.Chem.Rev.* **1998**, *178-180* 1753-1783.
- [110.] Y. Li, Z.-G. Li, R.-X. Zhou, *J.Mol.Catal.A: Chem.* **2008**, *279* 140-146.
- [111.] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans.Faraday Soc.* **1934**, *30* 1164-1172.
- [112.] W. F. Tuley, R. Adams, *J.Am.Chem.Soc.* **1925**, *47* 3061-3068.
- [113.] S. Recchia, C. Dossi, N. Poli, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *J.Catal.* **1999**, *184* 1-4.
- [114.] J. N. Coupé, E., J. , M. A. Fraga, M. J. Mendes, *Appl.Catal., A* **2000**, *199* 45-51.
- [115.] S. Steiner, Patent, [U.S.3,953,524], **1974**.
- [116.] P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, *J.Mol.Catal.A: Chem.* **2002**, *179* 293-299.
- [117.] E. Gebauer-Henke, J. Grams, E. Szubiakiewicz, J. Farbotko, R. Touroude, J. Rynkowski, *J.Catal.* **2007**, *250* 195-208.
- [118.] W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus, *J.Phys.Chem.B* **2004**, *108* 5709-5717.
- [119.] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, B. Steinhauer, A. Scheybal, M. Hävecker, D. Wang, R. Födisch, D. Hönicke, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *J.Catal.* **2005**, *234* 37-47.
- [120.] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J.Catal.* **2003**, *213* 86-94.
- [121.] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, *125* 1905-1911.
- [122.] P. Claus, *Appl.Catal., A* **2005**, 222-229.
- [123.] M. Lucas, P. Claus, *Chem.Ing.Tech.* **2005**, *77* 110-114.
- [124.] J. Sinoník, L. Beránek, *Coll.Czechoslov.Chem.Commun.* **1972**, *37* 353-365.
- [125.] J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, *J.Catal.* **1988**, *113* 172-184.

- [126.] S. Nishimura, M. Hama, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1966**, 39 2467-2470.
- [127.] U. K. Singh, M. A. Vannice, *Appl.Catal., A* **2001**, 213 1-24.
- [128.] C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl.Catal., A* **1999**, 185 181-183.
- [129.] B.-J. Liaw, S.-J. Chiang, S.-W. Chen, Y.-Z. Chen, *Appl.Catal., A* **2008**, 346 179-188.
- [130.] B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, A. Khan, I. Ganesh, *J.Mol.Catal.A: Chem.* **2007**, 265 276-282.
- [131.] E. L. Rodrigues, J. M. C. Bueno, *Appl.Catal., A* **2002**, 232 147-158.
- [132.] S. Sticher, *Suche nach edelmetallfreien Hydrierkatalysatoren*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.
- [133.] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch*, 1 ed. Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [134.] T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, 1 ed. Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [135.] M. P. E. Berthelot, *Ann.Chim.Phys.* **1866**, 9 444-446.
- [136.] T. S. Oakwood, M. R. Miller, *J.Am.Chem.Soc.* **1950**, 72 1849.
- [137.] J. March, *J.Chem.Ed.* **1963**, 40 212-213.
- [138.] D. Tanaka, S. P. Romeril, A. G. Myers, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127 10323-10333.
- [129.] J. M. Anderson, J. K. Kochi, *J.Org.Chem.* **1970**, 35 986-989.
- [140.] W. E. Fristad, M. A. Fry, J. A. Klang, *J.Org.Chem.* **1983**, 48 3577-3580.
- [141.] D. J. Darensbourg, J. A. Chojnacki, E. V. Atnip, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, 115 4675-4682.
- [142.] T. Tanzawa, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33 6783-6786.
- [143.] O. Toussaint, P. Capdeviflie, M. Maumy, *Tetrahedron* **1984**, 40 3229-3233.
- [144.] L. J. Goossen, N. Rodríguez, B. Melzer, C. Linder, G. Deng, L. M. Levy, *J.Am.Chem.Soc.* **2007**, 129 4824-4833.
- [145.] L. J. Goossen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, 313 662-664.
- [146.] L. J. Goossen, E. L. Rodrigues, C. Linder, *J.Am.Chem.Soc.* **2008**, 130 15248-15249.
- [147.] C. Friedel, *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1858**, 108 22-25.
- [148.] R. Martinez, M. C. Huff, M. A. Barteau, *J.Catal.* **2004**, 222 404-409.
- [149.] M. Renz, *Eur.J.Org.Chem.* **2005**, 979-988.

- [150.] M. Glinsky, J. Kijenski, A. Jakubowski, *Appl.Catal., A* **1995**, 128 209-217.
- [151.] Daicel Chemical Industries, Patent, [JP 57197237], **1982**.
- [152.] C. Schommer, K. Ebel, T. Dockner, M. Irgang, W. Hoelderich, H. Rust, Patent, [EP352674], **1989**.
- [153.] F. Gonzales, G. Manuera, J. A. Prieto, *JCS Faraday* **2009**, 1517-1539.
- [154.] G. A. H. Mekhemer, S. A. Halawyb, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, *J.Catal.* **2005**, 230 109-122.
- [155.] E. Müller-Erlwein, *Chem.-Ing.-Tech.* **1990**, 62 416-417.
- [156.] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Stud.Surf.Sci.Catal.* **2003**, 145 13-20.
- [157.] I. A. Vasalosa, A. A. Lappasb, D. K. Iatridisb, S. S. Voutetakisb, S. A. Papadopoulou, *Catal.Today* **2005**, 106 197-200.
- [158.] M. L. Bricker, R. D. Gillespie, J. S. Holmgren, J. W. A. Sachtler, R. R. Willis, in *High Throughput Analysis: A Tool for Combinatorial Materials Science*, Kluwer/Plenum, New York **2003**, p. pp. 581-609.
- [159.] Y. Z. Chen, S. W. Wei, K. J. Wu, *Appl.Catal., A* **1993**, 99 85-96.
- [160.] R. J. Madon, M. Boudart, *Ind.Eng.Chem.Fundam.* **1982**, 21 438-447.
- [161.] Co ed. Gmelin, **1932**.
- [162.] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Phys.Rev.B.* **1997**, 56 13849-13854.
- [163.] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop): Ein Handbuch für die Praxis*, 1 ed. Books on Demand GmbH, Norderstedt **2005**.
- [164.] G. Jander, BlasiusE., *Einführung in das anorganisch-chemische Grundpraktikum*, 14 ed. S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig **1999**.
- [165.] K. Camman, *Instrumentelle Analytische Chemie; Verfahren, Anwendung, Qualitätssicherung*, Spectrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin **2001**.
- [166.] N. Rösch, *Mathematik für Chemiker*, 1 ed. Springer Verlag, London, Heidelberg, New York **1993**.
- [167.] E. Fasani, T. Soldi, A. Albini, S. Pietra, *Gazz.Chim.Ital.* **1990**, 120 109-114.
- [168.] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 5 ed. Walter de Gruyter, Berlin, New York **2002**.
- [169.] Weiß, T., *Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren zur Spaltung von Methanol in Wasserstoff und Kohlenmonoxid mittels Hochdurchsatz-Methoden*, Dissertation, Universität des Saarlandes **2008**.
- [170.] G. Spinolo, S. Ardizzone, S. Trasatti, *J.Electroanal.Chem* **1997**, 423 49-57.

-
- [171.] J. P. Cronin, D. J. Tarico, A. Agrawal, R. L. Zhang, Patent, [U.S.5,277,986], **1994**.
- [172.] B. Wessler, V. Jehanno, W. Rossner, W. F. Maier, *Appl.Surf.Sci.* **2004**, 223 30-34.
- [173.] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*, Wiley-VCH, Weinheim, New York **1999**.
- [174.] K. Bosch, *Lexikon der Statistik*, 2 ed. R. Oldenburg Verlag, **1997**.
- [175.] OriginLab Corporation, Northhampton, <http://www.originlab.com> . **2009**.
- [176.] S. Bunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J.Am.Chem.Soc.* **1938**, 60 309-319.
- [177.] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J.Am.Chem.Soc.* **1951**, 73 373-380.
- [178.] L. Gurvitch, *J.Phys.Chem.Soc.Russ.* **1915**, 47 805-811.
- [179.] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterisation of porous solids and Powders: Surface area, pore size and density*, 1st reprint ed. Springer, Dordrecht, The Netherlands **2004**.
- [180.] J. R. Lemaitre, P. G. Menon, F. Delannay, *The measurement of catalyst dispersion in characterisation of heterogenous catalysts*, Marcel Dekker, **1984**.

5. Anhang

5.1. Abkürzungsverzeichnis

°	Grad	MFC	Massendurchflussregler
%	Prozent	mg	Milligramm
a	Querschnittsfläche	min	Minute
acac	Acetylacetonat	mol %	Molprozent
ANN	Künstliche neuronale Netze	μL	Mikroliter
a. u.	arbitrary unit	mL	Milliliter
BS	Beschleunigungsspannung	MS	Massenspektrometrie
bzgl.	bezüglich	N _A	Avogadrokonstante
c	Konzentration	nm	Nanometer
°C	Grad Celsius	n _{mon}	Monoschichtkapazität
cm	Zentimeter	NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
CS	Composition Spread	NMR	Kernspinmagnetresonanz
d	Schichtdicke	OEt	Ethoxid
D	Durchmesser	p	Druck
DC	Dünnschichtchromatographie	p ₀	Normaldruck
DIN	Deutsche Industrie Norm	p.a.	Zur Analyse
ε	molarer Extinktionskoeffizient	PA	Propionsäure-Route
E	Extinktion	PC	Personal Computer
ecIRT	Emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie	PCA	Hauptkomponentenanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	Ph. Eu.	Europäische Pharmakopöe
EG	Ethylenglycol-Route	PS	Propionsäure
et al.	Und Andere (et alii)	REM	Rasterelektronenmikroskopie
eV	Elektronenvolt	RF	radio frequency
F	Fläche	r _F -Wert	ratio-to-front Wert
FID	Flammenionisationsdetektor	rpm	Umdrehung pro Minute
g	Gramm	RRF	Relativer response Faktor
GA	Genetische Algorithmen	RSD	Relative Standardabweichung
GC	Gaschromatographie	RT	Raumtemperatur
h	Stunde	σ _x	Absolute Standardabweichung
hdd	Hochdivers dotiert	s	Sekunde
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie	S	Selektivität
HT	Hochdurchsatz	S _{Me}	Metalloberfläche
HTT	Hochdurchsatztechnologie	SAL	Gesättigter Aldehyd
ICDD	International Centre for Diffraction Data	S _{Me}	Metalloberfläche
ICPMS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	SE	Sekundärelektronen
K	Kelvin	SEI	Sekundärelektronenaufnahme
kJ	Kilojoule	SOL	Gesättigter Alkohol
kV	Kilovolt	t	Zeit
λ	Wellenlänge	V _{ads}	Chemisorbiertes Gasvolumen
L	Länge	T	Temperatur
Lsm	Lösemittel	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
M	Molarität	TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
m	Meter		

TPD	Temperaturprogrammierte Desorption	VIS	Sichtbar
U	Umsatz	WD	Arbeitsabstand
UAL	Ungesättigter Aldehyd	whsv	stündliche auf das Gewicht bezogene Raumgeschwindigkeit
UOL	Ungesättigter Alkohol	wt.-%	Gewichtsprozent
UV	Ultraviolett	X	Vergrößerung
V	Volumen	XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
V ₁ , V ₂ ,...	Ventile	z.B.	Zum Beispiel
vgl.	Vergleiche		

5.2. Verwendete Geräte und Software

Beschreibung	Modell	Hersteller
Software	<i>Plattenbau</i>	J. Scheidtmann
Software	<i>IRTestRig</i>	J. Scheidtmann
Software	<i>Topas 2.1</i>	Bruker AXS
Software	<i>ADP 5.0</i>	Porotec
Pipettierroboter	<i>Lissy</i>	Zinsser Analytic
Roboterkontrollsoftware	<i>Zinsser REDI v 5.3.0</i>	Zinsser Analytic
Syntheseroboter	<i>Accelerator™ SLT 106</i>	Chemspeed
Roboterkontrollsoftware	<i>Application Editor</i> <i>Application Executer</i>	Chemspeed
Orbitalschüttler	<i>Titramax 100</i>	Heidolph Instruments
Ofen	<i>CWF 1100</i>	Carbolite
Ofen	<i>CSF 1100</i>	Ströhlein Instruments
Ofen	<i>Highterm HT, 1400 VAC</i>	Linn
Ofensoftwarkontroller	<i>S27</i>	Nabertherm
Gaskontrollkomputer	<i>GMA 300</i>	GfG
Software	<i>GMAPC Interface v 3.50</i>	GfG
Massendurchflussregler	<i>El-Flow, F-200C & F-201C</i>	Bronkhorst Hi-Tec
Temperaturkontroller	<i>Digitemp mC RCQ 5100</i>	Schuntermann & Benninghoven
Temperaturkontroller	<i>iTron 16 & dTron 04</i>	Jumo
Physioptionsmessgerät	<i>Sorptomatic 1990</i>	Fisons Instruments
XRD Messgerät	<i>D-5000</i>	Siemens
TPD-, TPR-Messgerät	<i>TPD-R-O</i>	Thermo Finnigan
TGA-Messgerät	<i>TGA-50</i>	Shimatsu
Elementaranalysengerät	<i>Analyzer CHN-900</i>	Leco
Schiefer/Metallbibliotheken		Werkstätten der UdS
Gaschromatograph	<i>GC 8000, Series II</i>	Fisons Instruments
Gaschromatograph	<i>Agilent 6829 GC</i>	Agilent
software	<i>Chromcard</i>	Carlo Erba
Semipräparative HPLC	<i>Agilent 1200 series</i>	Agilent
UV-VIS Multititerplattenreader	<i>PowerWave XS</i>	BioTek
Autklav	<i>Serie 5500, 300 mL</i>	Parr
Massenspektrometer	<i>TSQ Quantum, ESI source</i>	Thermo Finnigan
NMR-Messgerät	<i>Avance Ultra Shield 400</i>	Bruker
ICPMS-Messgerät	<i>VG Elemental Plasma Quad 3</i>	Thermo Scientific
REM		

5.3. Verwendete Chemikalien

5.3.1. Metallprecursoren für methanolische Dotierlösungen

Verbindung	Hersteller	Verbindung	Hersteller
AgNO ₃	ABCR	Mg(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Merck
Al(NO ₃) ₃	Merck – Schuchardt	Mn(NO ₃) ₂	Merck
H ₃ BO ₃	Fluka	Mo[OCH(CH ₃) ₂] ₅ ^[b]	Alfa Aesar
BaCl ₂ ^[a]	Fluka	NaNO ₃	Merck
Bi[OOCCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉] ₃	Strem	NbCl ₅	Alfa Aesar
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Merck	Nd(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Aldrich
Ce(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Fluka	Pr(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	unbekannt
CoCO ₃	Alfa Aesar	Rb(acac)	Aldrich
Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Aldrich	SbCl ₃	J. T. Baker
CsCl	unbekannt	Sc(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	ABCR
Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	Fluka	Si(OC ₂ H ₅) ₄ ^[c]	Arcos Organics
Dy(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Aldrich	Sm(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Riedel
Er(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Aldrich	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	Aldrich
Eu(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Strem	SrCl ₂ · 6 H ₂ O	Merck
Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Riedel de Haen	Ta(OEt) ₄	ABCR
Ga(NO ₃) ₃ · H ₂ O	Aldrich	Tb(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Alfa Aesar
Gd(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Aldrich	TeCl ₄	Aldrich
Ge[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Aldrich	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Lancaster
HfCl ₄	Aldrich	Tm(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	ABCR
Ho(NO ₃) ₃ · H ₂ O	Strem	VO[OCH(CH ₃) ₂] ₃	ABCR
In(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Aldrich	WCl ₆	Fluka
KNO ₃ ^[b]	Aldrich	Y(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	ABCR
La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Fluka	Yb(NO ₃) ₃ · x H ₂ O	ABCR
LiNO ₃	Fluka	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Avocado
Lu(NO ₃) ₃ · x H ₂ O	Aldrich	ZrO(NO ₃) ₂	Johnson

5.3.2. Metallprecursoren für Ethylenglycol-Wasser-Lösungen

Verbindung	Hersteller	Verbindung	Hersteller
AgNO ₃	ABCR	Mg(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Merck
Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Alfa Aesar	Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Merck
AuCl ₃	ABCR	NaNO ₃	Merck
H ₃ BO ₃	Fluka	Nd(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Aldrich
Ba(NO ₃) ₂	Fluka	Pd(NO ₃) ₂ · H ₂ O	Aldrich
Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Fluka	[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	Alfa Aesar
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Merck	Pr(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	unbekannt
Co(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Fluka	RbNO ₃	Fluka
Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Aldrich	ReCl ₅	Strem
CsNO ₃	Stream	RhCl ₃ · 3 H ₂ O	Johnson
Cu(NO ₃) ₂ · 5 H ₂ O	Riedel de Haen	RuCl ₃ · x H ₂ O	Aldrich
Dy(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Aldrich	Sc(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	ABCR
Er(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Aldrich	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Arcos Organics
Eu(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Strem	Sm(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Riedel
Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Riedel de Haen	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	Aldrich
Ga(NO ₃) ₃ · H ₂ O	Aldrich	Sr(NO ₃) ₂	Merck
Gd(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Aldrich	Tb(NO ₃) ₃ · x H ₂ O	Alfa Aesar
HfCl ₄	Aldrich	TeCl ₄	Aldrich
Ho(NO ₃) ₃ · H ₂ O	Strem	Tm(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	ABCR
In(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	Aldrich	VO[OCH(CH ₃) ₂] ₃	ABCR
IrCl ₄ · H ₂ O	Aldrich	Y(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	ABCR
KNO ₃	Aldrich	Yb(NO ₃) ₃ · x H ₂ O	ABCR
La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Aldrich	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Avocado
LiNO ₃	Fluka	ZrO(NO ₃) ₂	Johnson
Lu(NO ₃) ₃ · x H ₂ O	Aldrich	Mg(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Merck

5.3.3. Sonstige Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Verbindung	Hersteller
n-Decan, > 95 %	Merck	Methylrot, Ph. Eu.	Riedel de Haen
n-Hexan, > 95 %	Riedel de Haen	Methylgelb, Ph. Eu.	Riedel de Haen
Citral, 95 %	Alpha Aesar	Cu ₂ O, > 99,9 %	Fluka
Mesitylen, >99 %	Fluka	1,10-Phenanthrolin, p.a.	Riedel de Haen
Zimtaldehyd, > 98 %	Aldrich	Na(AcO) · 3 H ₂ O, > 99,5%	Fluka
Blätteraldehyd, 99 %	Acros Organics	Methanol, reinst	Fluka
Furfural, > 99 %	Fluka	Propionsäure, 99 %	Acos Organics
1-Methyl-2-pyrrolidon, > 99,5%	Riedel de Haen	Aktivkohle (1283 m ² /g)	Carbo-Tech GmbH
Ethylenglycol, > 98 %	Fluka	MgO leicht	Lehmann&Voss
HNO ₃ 65 wt.-%, reinst	Fluka		

5.4. Synthetisierte Materialien für die Selektivhydrierungen

5.4.1. Composition Spreads von Co mit Zr und Si

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₉₉ Si ₁	9	Co ₈₂ Si ₁₈	17	Co ₉₉ Zr ₁	25	Co ₈₂ Zr ₁₈
2	Co ₉₈ Si ₂	10	Co ₈₀ Si ₂₀	18	Co ₉₈ Zr ₂	26	Co ₈₀ Si ₂₀
3	Co ₉₇ Si ₃	11	Co ₇₅ Si ₂₅	19	Co ₉₇ Zr ₃	27	Co ₇₅ Zr ₂₅
4	Co ₉₅ Si ₅	12	Co ₇₀ Si ₃₀	20	Co ₉₅ Zr ₅	28	Co ₇₀ Zr ₃₀
5	Co ₉₃ Si ₇	13	Co ₆₅ Si ₃₅	21	Co ₉₃ Zr ₇	29	Co ₆₅ Zr ₃₅
6	Co ₉₁ Si ₉	14	Co ₆₀ Si ₄₀	22	Co ₉₁ Zr ₉	30	Co ₆₀ Zr ₄₀
7	Co ₈₈ Si ₁₂	15	Co ₅₅ Si ₄₅	23	Co ₈₈ Zr ₁₂	31	Co ₅₅ Zr ₄₅
8	Co ₈₅ Si ₁₅	16	Co ₅₀ Si ₅₀	24	Co ₈₅ Zr ₁₅	32	Co ₅₀ Zr ₅₀

5.4.2. Hochdiverse Dotierung von Co₉₈Si₂

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₉₆ Si ₂ Mo ₂	25	Co ₈₈ Si ₂ Fe ₁₀	49	Co ₈₈ Si ₂ Ind ₁₀	73	Co ₉₆ Si ₂ In ₂
2	Co ₈₈ Si ₂ Bi ₁₀	26	Co ₉₆ Si ₂ Bi ₂	50	Co ₈₈ Si ₂ Ta ₁₀	74	Co ₈₈ Si ₂ In ₁₀
3	Co ₈₈ Si ₂ Tm ₁₀	27	Co ₉₆ Si ₂ Yb ₂	51	Co ₉₆ Si ₂ La ₂	75	Co ₈₈ Si ₂ Sn ₁₀
4	Co ₉₆ Si ₂ Zn ₂	28	Co ₉₆ Si ₂ Zr ₂	52	Co ₉₆ Si ₂ V ₂	76	Co ₉₆ Si ₂ Sb ₂
5	Co ₉₆ Si ₂ Te ₂	29	Co ₉₆ Si ₂ Lu ₂	53	Co ₉₆ Si ₂ Eu ₂	77	Co ₈₈ Si ₂ Sb ₁₀
6	Co ₉₆ Si ₂ Sn ₂	30	Co ₉₆ Si ₂ Sm ₂	54	Co ₈₈ Si ₂ Dy ₁₀	78	Co ₉₆ Si ₂ Y ₂
7	Co ₈₈ Si ₂ Mo ₁₀	31	Co ₉₆ Si ₂ Dy ₂	55	Co ₉₆ Si ₂ Nb ₂	79	Co ₈₈ Si ₂ Ce ₁₀
8	Co ₉₆ Si ₂ Pr ₂	32	Co ₈₈ Si ₂ Ge ₁₀	56	Co ₈₈ Si ₂ La ₁₀	80	Co ₈₈ Si ₂ Zr ₁₀
9	Co ₉₆ Si ₂ B ₂	33	Co ₉₆ Si ₂ Al ₂	57	Co ₈₈ Si ₂ Sc ₁₀	81	Co ₈₈ Si ₂ Nb ₁₀
10	Co ₉₈ Si ₂	34	Co ₈₈ Si ₂ Ga ₁₀	58	Co ₈₈ Si ₂ Ti ₁₀	82	Co ₉₆ Si ₂ Cr ₂
11	Co ₈₈ Si ₂ Mn ₁₀	35	Co ₈₈ Si ₂ Cr ₁₀	59	Co ₉₆ Si ₂ Li ₂	83	Co ₉₆ Si ₂ W ₂
12	Co ₈₈ Si ₂ Al ₁₀	36	Co ₉₆ Si ₂ Tm ₂	60	Co ₈₈ Si ₂ Li ₁₀	84	Co ₈₈ Si ₂ W ₁₀
13	Co ₉₆ Si ₂ Ta ₂	37	Co ₉₆ Si ₂ Ba ₂	61	Co ₉₆ Si ₂ Na ₂	85	Co ₈₈ Si ₂ Zn ₁₀
14	Co ₉₆ Si ₂ Nd ₂	38	Co ₈₈ Si ₂ Mg ₁₀	62	Co ₈₈ Si ₂ Na ₁₀	86	Co ₈₈ Si ₂ Pr ₁₀
15	Co ₈₈ Si ₂ B ₁₀	39	Co ₉₆ Si ₂ Tb ₂	63	Co ₉₆ Si ₂ K ₂	87	Co ₈₈ Si ₂ Ho ₁₀
16	Co ₉₆ Si ₂ Fe ₂	40	Co ₈₈ Si ₂ Gd ₁₀	64	Co ₈₈ Si ₂ K ₁₀	88	Co ₉₆ Si ₂ Er ₂
17	Co ₈₈ Si ₂ Ba ₁₀	41	Co ₉₆ Si ₂ Ga ₂	65	Co ₉₆ Si ₂ Rb ₂	89	Co ₈₈ Si ₂ Er ₁₀
18	Co ₉₆ Si ₂ Mg ₂	42	Co ₈₈ Si ₂ Tb ₁₀	66	Co ₈₈ Si ₂ Rb ₁₀	90	Co ₈₈ Si ₂ Yb ₁₀
19	Co ₈₈ Si ₂ Te ₁₀	43	Co ₈₈ Si ₂ V ₁₀	67	Co ₉₆ Si ₂ Cs ₂	91	Co ₈₈ Si ₂ Lu ₁₀
20	Co ₈₈ Si ₂ Eu ₁₀	44	Co ₉₆ Si ₂ Ti ₂	68	Co ₈₈ Si ₂ Cs ₁₀	92	Co ₉₆ Si ₂ Hf ₂
21	Co ₉₆ Si ₂ Ge ₂	45	Co ₉₆ Si ₂ Ho ₂	69	Co ₉₆ Si ₂ Ca ₂	93	Co ₈₈ Si ₂ Hf ₁₀
22	Co ₉₆ Si ₂ Mn ₂	46	Co ₉₆ Si ₂ Ce ₂	70	Co ₈₈ Si ₂ Ca ₁₀	94	Co ₁₀₀
23	Co ₈₈ Si ₂ Sm ₁₀	47	Co ₉₆ Si ₂ Gd ₂	71	Co ₉₆ Si ₂ Sr ₂		
24	Co ₉₆ Si ₂ Sc ₂	48	Co ₈₈ Si ₂ Y ₁₀	72	Co ₈₈ Si ₂ Sr ₁₀		

5.4.3. Hochdiverse Dotierung von $\text{Co}_{99}\text{Zr}_1$

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Li}_2$	25	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{In}_2$	49	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{V}_2$	73	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Eu}_2$
2	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Li}_{10}$	26	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{In}_{10}$	50	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{V}_{10}$	74	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Eu}_{10}$
3	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Na}_2$	27	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ge}_2$	51	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Nb}_2$	75	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Gd}_2$
4	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Na}_{10}$	28	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ge}_{10}$	52	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Nb}_{10}$	76	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Gd}_{10}$
5	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{K}_2$	29	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Sn}_2$	53	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ta}_2$	77	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Tb}_2$
6	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{K}_{10}$	30	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Sn}_{10}$	54	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ta}_{10}$	78	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Tb}_{10}$
7	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Rb}_2$	31	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Sb}_2$	55	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Cr}_2$	79	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Dy}_2$
8	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Rb}_{10}$	32	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Sb}_{10}$	56	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Cr}_{10}$	80	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Dy}_{10}$
9	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Cs}_2$	33	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Bi}_2$	57	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Mo}_2$	81	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ho}_2$
10	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Cs}_{10}$	34	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Bi}_{10}$	58	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Mo}_{10}$	82	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ho}_{10}$
11	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Mg}_2$	35	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Te}_2$	59	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{W}_2$	83	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Er}_2$
12	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Mg}_{10}$	36	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Te}_{10}$	60	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{W}_{10}$	84	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Er}_{10}$
13	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ca}_2$	37	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Sc}_2$	61	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Mn}_2$	85	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Tm}_2$
14	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ca}_{10}$	38	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Sc}_{10}$	62	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Mn}_{10}$	86	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Tm}_{10}$
15	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Sr}_2$	39	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Y}_2$	63	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Fe}_2$	87	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Yb}_2$
16	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Sr}_{10}$	40	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Y}_{10}$	64	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Fe}_{10}$	88	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Yb}_{10}$
17	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ba}_2$	41	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{La}_2$	65	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Zn}_2$	89	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Lu}_2$
18	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ba}_{10}$	42	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{La}_{10}$	66	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Zn}_{10}$	90	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Lu}_{10}$
19	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{B}_2$	43	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ce}_2$	67	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Pr}_2$	91	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Hf}_2$
20	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{B}_{10}$	44	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ce}_{10}$	68	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Pr}_{10}$	92	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Hf}_{10}$
21	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Al}_2$	45	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ti}_2$	69	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Nd}_2$	93	Co_{100}
22	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Al}_{10}$	46	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ti}_{10}$	70	$\text{Co}_{89}\text{SiNd}_{10}$		
23	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Ga}_2$	47	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Si}_2$	71	$\text{Co}_{97}\text{Zr}_1\text{Sm}_2$		
24	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Ga}_{10}$	48	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Si}_{10}$	72	$\text{Co}_{89}\text{Zr}_1\text{Sm}_{10}$		

5.4.4. Composition Spread von CoSiBi

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	$\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Bi}_2$	16	$\text{Co}_{75}\text{Si}_{25}$	31	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{30}\text{Bi}_5$	46	$\text{Co}_{60}\text{Bi}_{40}$
2	$\text{Co}_{95}\text{Si}_5$	17	$\text{Co}_{75}\text{Si}_{20}\text{Bi}_5$	32	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{25}\text{Bi}_{10}$	47	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{45}$
3	$\text{Co}_{95}\text{Bi}_5$	18	$\text{Bi}_{75}\text{Si}_{15}\text{Bi}_{10}$	33	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{20}\text{Bi}_{15}$	48	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{40}\text{Bi}_5$
4	$\text{Co}_{90}\text{Si}_{10}$	19	$\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{Bi}_{15}$	34	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{15}\text{Bi}_{20}$	49	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{35}\text{Bi}_{10}$
5	$\text{Co}_{90}\text{Si}_5\text{Bi}_5$	20	$\text{Si}_{75}\text{Si}_5\text{Bi}_{20}$	35	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{10}\text{Bi}_{25}$	50	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{30}\text{Bi}_{15}$
6	$\text{Co}_{90}\text{Si}_{10}$	21	$\text{Co}_{75}\text{Bi}_{25}$	36	$\text{Co}_{65}\text{Si}_5\text{Bi}_{30}$	51	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{25}\text{Bi}_{20}$
7	$\text{Co}_{85}\text{Si}_{15}$	22	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{30}$	37	$\text{Co}_{65}\text{Bi}_{35}$	52	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{20}\text{Bi}_{25}$
8	$\text{Co}_{85}\text{Si}_{10}\text{Bi}_5$	23	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{25}\text{Bi}_5$	38	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{40}$	53	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{15}\text{Bi}_{30}$
9	$\text{Co}_{85}\text{Si}_5\text{Bi}_{10}$	24	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{20}\text{Bi}_{10}$	39	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{35}\text{Bi}_5$	54	$\text{Co}_{55}\text{Si}_{10}\text{Bi}_{35}$
10	$\text{Co}_{85}\text{Bi}_{15}$	25	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{Bi}_{15}$	40	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{30}\text{Bi}_{10}$	55	$\text{Co}_{55}\text{Si}_5\text{Bi}_{40}$
11	$\text{Co}_{80}\text{Si}_{20}$	26	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{Bi}_{20}$	41	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{25}\text{Bi}_{15}$	56	$\text{Co}_{55}\text{Bi}_{45}$
12	$\text{Co}_{80}\text{Si}_{15}\text{Bi}_5$	27	$\text{Co}_{70}\text{Si}_5\text{Bi}_{25}$	42	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{20}\text{Bi}_{20}$		
13	$\text{Co}_{80}\text{Si}_{10}\text{Bi}_{10}$	28	$\text{Co}_{70}\text{Bi}_{30}$	43	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{15}\text{Bi}_{25}$		
14	$\text{Co}_{80}\text{Si}_5\text{Bi}_{15}$	29	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{35}$	44	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{10}\text{Bi}_{30}$		
15	$\text{Co}_{80}\text{Bi}_{20}$	30	$\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Bi}_2$	45	$\text{Co}_{60}\text{Si}_5\text{Bi}_{35}$		

5.4.5. Composition Spread von CoSiTe

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	$\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Te}_2$	13	$\text{Co}_{80}\text{Si}_{15}\text{Te}_5$	25	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{20}\text{Te}_{10}$	37	$\text{Co}_{65}\text{Te}_{35}$
2	$\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Te}_2$	14	$\text{Co}_{80}\text{Si}_{10}\text{Te}_{10}$	26	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{Te}_{15}$	38	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{40}$
3	$\text{Co}_{95}\text{Si}_5$	15	$\text{Co}_{80}\text{Si}_5\text{Te}_{15}$	27	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{Te}_{20}$	39	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{35}\text{Te}_5$
4	$\text{Co}_{95}\text{Te}_5$	16	$\text{Co}_{80}\text{Te}_{20}$	28	$\text{Co}_{70}\text{Si}_5\text{Te}_{25}$	40	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{30}\text{Te}_{10}$
5	$\text{Co}_{90}\text{Si}_{10}$	17	$\text{Co}_{75}\text{Si}_{25}$	29	$\text{Co}_{70}\text{Te}_{30}$	41	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{25}\text{Te}_{15}$
6	$\text{Co}_{90}\text{Si}_5\text{Te}_5$	18	$\text{Co}_{75}\text{Si}_{20}\text{Te}_5$	30	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{35}$	42	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{20}\text{Te}_{20}$
7	$\text{Co}_{90}\text{Te}_{10}$	19	$\text{Te}_{75}\text{Si}_{15}\text{Te}_{10}$	31	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{30}\text{Te}_5$	43	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{15}\text{Te}_{25}$
8	$\text{Co}_{85}\text{Si}_{15}$	20	$\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{Te}_{15}$	32	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{25}\text{Te}_{10}$	44	$\text{Co}_{60}\text{Si}_{10}\text{Te}_{30}$
9	$\text{Co}_{85}\text{Si}_{10}\text{Te}_5$	21	$\text{Si}_{75}\text{Si}_5\text{Te}_{20}$	33	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{20}\text{Te}_{15}$	45	$\text{Co}_{60}\text{Si}_5\text{Te}_{35}$
10	$\text{Co}_{85}\text{Si}_5\text{Te}_{10}$	22	$\text{Co}_{75}\text{Te}_{25}$	34	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{15}\text{Te}_{20}$	46	$\text{Co}_{60}\text{Te}_{40}$
11	$\text{Co}_{85}\text{Te}_{15}$	23	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{30}$	35	$\text{Co}_{65}\text{Si}_{10}\text{Te}_{25}$	47	$\text{Co}_{96}\text{Si}_2\text{Te}_2$
12	$\text{Co}_{80}\text{Si}_{20}$	24	$\text{Co}_{70}\text{Si}_{25}\text{Te}_5$	36	$\text{Co}_{65}\text{Si}_5\text{Te}_{30}$	48	Co_{100}

5.4.6. Composition Spread von CoSiTm

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₁₀₀	13	Co ₈₀ Si ₂₀	25	Co ₇₀ Si ₂₅ Tm ₅	37	Co ₆₅ Si ₅ Tm ₃₀
2	Co ₉₆ Si ₂ Tm ₂	14	Co ₈₀ Si ₁₅ Tm ₅	26	Co ₇₀ Si ₂₀ Tm ₁₀	38	Co ₆₅ Tm ₃₅
3	Co ₉₅ Si ₅	15	Co ₈₀ Si ₁₀ Tm ₁₀	27	Co ₇₀ Si ₁₅ Tm ₁₅	39	Co ₆₀ Si ₄₀
4	Co ₉₅ Tm ₅	16	Co ₈₀ Si ₅ Tm ₁₅	28	Co ₇₀ Si ₁₀ Tm ₂₀	40	Co ₆₀ Si ₃₅ Tm ₅
5	Co ₉₀ Si ₁₀	17	Co ₈₀ Tm ₂₀	29	Co ₇₀ Si ₅ Tm ₂₅	41	Co ₆₀ Si ₃₀ Tm ₁₀
6	Co ₉₀ Si ₅ Tm ₅	18	Co ₇₅ Si ₂₅	30	Co ₇₀ Tm ₃₀	42	Co ₆₀ Si ₂₅ Tm ₁₅
7	Co ₉₀ Si ₁₀	19	Co ₇₅ Si ₂₀ Tm ₅	31	Co ₆₅ Si ₃₅	43	Co ₆₀ Si ₂₀ Tm ₂₀
8	Co ₈₈ Si ₂ Tm ₁₀	20	Tm ₇₅ Si ₁₅ Tm ₁₀	32	Co ₆₅ Si ₃₀ Tm ₅	44	Co ₆₀ Si ₁₅ Tm ₂₅
9	Co ₈₅ Si ₁₅	21	Co ₇₅ Si ₁₀ Tm ₁₅	33	Co ₆₅ Si ₂₅ Tm ₁₀	45	Co ₆₀ Si ₁₀ Tm ₃₀
10	Co ₈₅ Si ₁₀ Tm ₅	22	Si ₇₅ Si ₅ Tm ₂₀	34	Co ₆₅ Si ₂₀ Tm ₁₅	46	Co ₆₀ Si ₅ Tm ₃₅
11	Co ₈₅ Si ₅ Tm ₁₀	23	Co ₇₅ Tm ₂₅	35	Co ₆₅ Si ₁₅ Tm ₂₀	47	Co ₆₀ Tm ₄₀
12	Co ₈₅ Tm ₁₅	24	Co ₇₀ Si ₃₀	36	Co ₆₅ Si ₁₀ Tm ₂₅		

5.4.7. Composition Spread von CoZrBi

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₁₀₀	13	Co ₉₆ Zr ₂ Bi ₂	25	Co ₉₀ Zr ₁₀	37	Co ₈₈ Bi ₁₂
2	Co ₉₉ Zr ₁	14	Co ₉₆ Zr ₁ Bi ₃	26	Co ₉₀ Zr ₈ Bi ₂	38	Co ₈₅ Zr ₁₅
3	Co ₉₉ Bi ₁	15	Co ₉₆ Bi ₄	27	Co ₉₀ Zr ₆ Bi ₄	39	Co ₈₅ Zr ₁₀ Bi ₅
4	Co ₉₈ Zr ₂	16	Co ₉₄ Zr ₆	28	Co ₉₀ Zr ₄ Bi ₆	40	Co ₈₅ Zr ₅ Bi ₁₀
5	Co ₉₈ Zr ₁ Bi ₁	17	Co ₉₄ Zr ₄ Bi ₂	29	Co ₉₀ Zr ₂ Bi ₈	41	Co ₈₅ Bi ₁₅
6	Co ₉₈ Bi ₂	18	Co ₉₄ Zr ₂ Bi ₄	30	Co ₉₀ Bi ₁₀	42	Co ₈₀ Zr ₂₀
7	Co ₉₇ Zr ₃	19	Co ₉₄ Bi ₆	31	Co ₈₈ Zr ₁₂	43	Co ₈₀ Zr ₁₅ Bi ₅
8	Co ₉₇ Zr ₂ Bi ₁	20	Co ₉₂ Zr ₈	32	Co ₈₈ Zr ₁₀ Bi ₂	44	Co ₈₀ Zr ₁₀ Bi ₁₀
9	Co ₉₇ Zr ₁ Bi ₂	21	Co ₉₂ Zr ₆ Bi ₂	33	Co ₈₈ Zr ₈ Bi ₄	45	Co ₈₀ Zr ₅ Bi ₁₅
10	Co ₉₇ Bi ₃	22	Co ₉₂ Zr ₄ Bi ₄	34	Co ₈₈ Zr ₆ Bi ₆	46	Co ₈₀ Bi ₂₀
11	Co ₉₆ Zr ₄	23	Co ₉₂ Zr ₂ Bi ₆	35	Co ₈₈ Zr ₄ Bi ₈		
12	Co ₉₆ Zr ₃ Bi ₁	24	Co ₉₂ Bi ₈	36	Co ₈₈ Zr ₂ Bi ₁₀		

5.4.8. Composition Spread von CoZrNa

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₁₀₀	13	Co ₉₆ Zr ₂ Na ₂	25	Co ₉₀ Zr ₁₀	37	Co ₈₈ Na ₁₂
2	Co ₉₉ Zr ₁	14	Co ₉₆ Zr ₁ Na ₃	26	Co ₉₀ Zr ₈ Na ₂	38	Co ₈₅ Zr ₁₅
3	Co ₉₉ Na ₁	15	Co ₉₆ Na ₄	27	Co ₉₀ Zr ₆ Na ₄	39	Co ₈₅ Zr ₁₀ Na ₅
4	Co ₉₈ Zr ₂	16	Co ₉₄ Zr ₆	28	Co ₉₀ Zr ₄ Na ₆	40	Co ₈₅ Zr ₅ Na ₁₀
5	Co ₉₈ Zr ₁ Na ₁	17	Co ₉₄ Zr ₄ Na ₂	29	Co ₉₀ Zr ₂ Na ₈	41	Co ₈₅ Na ₁₅
6	Co ₉₈ Na ₂	18	Co ₉₄ Zr ₂ Na ₄	30	Co ₉₀ Na ₁₀	42	Co ₈₀ Zr ₂₀
7	Co ₉₇ Zr ₃	19	Co ₉₄ Na ₆	31	Co ₈₈ Zr ₁₂	43	Co ₈₀ Zr ₁₅ Na ₅
8	Co ₉₇ Zr ₂ Na ₁	20	Co ₉₂ Zr ₈	32	Co ₈₈ Zr ₁₀ Na ₂	44	Co ₈₀ Zr ₁₀ Na ₁₀
9	Co ₉₇ Zr ₁ Na ₂	21	Co ₉₂ Zr ₆ Na ₂	33	Co ₈₈ Zr ₈ Na ₄	45	Co ₈₀ Zr ₅ Na ₁₅
10	Co ₉₇ Na ₃	22	Co ₉₂ Zr ₄ Na ₄	34	Co ₈₈ Zr ₆ Na ₆	46	Co ₈₀ Na ₂₀
11	Co ₉₆ Zr ₄	23	Co ₉₂ Zr ₂ Na ₆	35	Co ₈₈ Zr ₄ Na ₈		
12	Co ₉₆ Zr ₃ Na ₁	24	Co ₉₂ Na ₈	36	Co ₈₈ Zr ₂ Na ₁₀		

5.4.9. Composition Spread von CoZrNb

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₁₀₀	13	Co ₉₆ Zr ₂ Nb ₂	25	Co ₉₀ Zr ₁₀	37	Co ₈₈ Nb ₁₂
2	Co ₉₉ Zr ₁	14	Co ₉₆ Zr ₁ Nb ₃	26	Co ₉₀ Zr ₈ Nb ₂	38	Co ₈₅ Zr ₁₅
3	Co ₉₉ Nb ₁	15	Co ₉₆ Nb ₄	27	Co ₉₀ Zr ₆ Nb ₄	39	Co ₈₅ Zr ₁₀ Nb ₅
4	Co ₉₈ Zr ₂	16	Co ₉₄ Zr ₆	28	Co ₉₀ Zr ₄ Nb ₆	40	Co ₈₅ Zr ₅ Nb ₁₀
5	Co ₉₈ Zr ₁ Nb ₁	17	Co ₉₄ Zr ₄ Nb ₂	29	Co ₉₀ Zr ₂ Nb ₈	41	Co ₈₅ Nb ₁₅
6	Co ₉₈ Nb ₂	18	Co ₉₄ Zr ₂ Nb ₄	30	Co ₉₀ Nb ₁₀	42	Co ₈₀ Zr ₂₀
7	Co ₉₇ Zr ₃	19	Co ₉₄ Nb ₆	31	Co ₈₈ Zr ₁₂	43	Co ₈₀ Zr ₁₅ Nb ₅
8	Co ₉₇ Zr ₂ Nb ₁	20	Co ₉₂ Zr ₈	32	Co ₈₈ Zr ₁₀ Nb ₂	44	Co ₈₀ Zr ₁₀ Nb ₁₀
9	Co ₉₇ Zr ₁ Nb ₂	21	Co ₉₂ Zr ₆ Nb ₂	33	Co ₈₈ Zr ₈ Nb ₄	45	Co ₈₀ Zr ₅ Nb ₁₅
10	Co ₉₇ Nb ₃	22	Co ₉₂ Zr ₄ Nb ₄	34	Co ₈₈ Zr ₆ Nb ₆	46	Co ₈₀ Nb ₂₀
11	Co ₉₆ Zr ₄	23	Co ₉₂ Zr ₂ Nb ₆	35	Co ₈₈ Zr ₄ Nb ₈		
12	Co ₉₆ Zr ₃ Nb ₁	24	Co ₉₂ Nb ₈	36	Co ₈₈ Zr ₂ Nb ₁₀		

5.4.10. Hochdiverse Dotierung von Co

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₉₈ Li ₂	25	Co ₉₈ In ₂	49	Co ₁₀₀	73	Co ₉₈ Sm ₂
2	Co ₉₀ Li ₁₀	26	Co ₉₀ In ₁₀	50	Co ₉₈ V ₂	74	Co ₉₀ Sm ₁₀
3	Co ₉₈ Na ₂	27	Co ₉₈ Ge ₂	51	Co ₉₀ V ₁₀	75	Co ₉₈ Eu ₂
4	Co ₉₀ Na ₁₀	28	Co ₉₀ Ge ₁₀	52	Co ₉₈ Nb ₂	76	Co ₉₀ Eu ₁₀
5	Co ₉₈ K ₂	29	Co ₉₈ Sn ₂	53	Co ₉₀ Nb ₁₀	77	Co ₉₈ Gd ₂
6	Co ₉₀ K ₁₀	30	Co ₉₀ Sn ₁₀	54	Co ₉₈ Ta ₂	78	Co ₉₀ Gd ₁₀
7	Co ₉₈ Rb ₂	31	Co ₉₈ Sb ₂	55	Co ₉₀ Ta ₁₀	79	Co ₉₈ Tb ₂
8	Co ₉₀ Rb ₁₀	32	Co ₉₀ Sb ₁₀	56	Co ₉₈ Cr ₂	80	Co ₉₀ Tb ₁₀
9	Co ₉₈ Cs ₂	33	Co ₉₈ Bi ₂	57	Co ₉₀ Cr ₁₀	81	Co ₉₈ Dy ₂
10	Co ₉₀ Cs ₁₀	34	Co ₉₀ Bi ₁₀	58	Co ₉₈ Mo ₂	82	Co ₉₀ Dy ₁₀
11	Co ₉₈ Mg ₂	35	Co ₉₈ Te ₂	59	Co ₉₀ Mo ₁₀	83	Co ₉₈ Ho ₂
12	Co ₉₀ Mg ₁₀	36	Co ₉₀ Te ₁₀	60	Co ₉₈ W ₂	84	Co ₉₀ Ho ₁₀
13	Co ₉₈ Ca ₂	37	Co ₉₈ Sc ₂	61	Co ₉₀ W ₁₀	85	Co ₉₈ Er ₂
14	Co ₉₀ Ca ₁₀	38	Co ₉₀ Sc ₁₀	62	Co ₉₈ Mn ₂	86	Co ₉₀ Er ₁₀
15	Co ₉₈ Sr ₂	39	Co ₉₈ Y ₂	63	Co ₉₀ Mn ₁₀	87	Co ₉₈ Tm ₂
16	Co ₉₀ Sr ₁₀	40	Co ₉₀ Y ₁₀	64	Co ₉₈ Fe ₂	88	Co ₉₀ Tm ₁₀
17	Co ₉₈ Ba ₂	41	Co ₉₈ La ₂	65	Co ₉₀ Fe ₁₀	89	Co ₉₈ Yb ₂
18	Co ₉₀ Ba ₁₀	42	Co ₉₀ La ₁₀	66	Co ₉₈ Si ₂	90	Co ₉₀ Yb ₁₀
19	Co ₉₈ B ₂	43	Co ₉₈ Ce ₂	67	Co ₉₀ Si ₁₀	91	Co ₉₈ Lu ₂
20	Co ₉₀ B ₁₀	44	Co ₉₀ Ce ₁₀	68	Co ₉₀ Zn ₁₀	92	Co ₉₀ Lu ₁₀
21	Co ₉₈ Al ₂	45	Co ₉₈ Ti ₂	69	Co ₉₈ Pr ₂	93	Co ₉₈ Hf ₂
22	Co ₉₀ Al ₁₀	46	Co ₉₀ Ti ₁₀	70	Co ₉₀ Pr ₁₀	94	Co ₉₀ Hf ₁₀
23	Co ₉₈ Ga ₂	47	Co ₉₈ Zr ₂	71	Co ₉₈ Nd ₂	95	Co ₉₈ Zn ₂
24	Co ₉₀ Ga ₁₀	48	Co ₉₀ Zr ₁₀	72	Co ₉₀ Nd ₁₀		

5.4.11. Composition Spreads von Co mit Ca, Dy, Ho, La, Li und Yb

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₉₉ La ₁	13	Co ₉₂ Li ₈	25	Co ₉₉ Yb ₁	37	Co ₉₂ Ho ₈
2	Co ₉₈ La ₂	14	Co ₉₀ Li ₁₀	26	Co ₉₈ Yb ₂	38	Co ₉₀ Ho ₁₀
3	Co ₉₆ La ₄	15	Co ₈₅ Li ₁₅	27	Co ₉₆ Yb ₄	39	Co ₈₅ Ho ₁₅
4	Co ₉₄ La ₆	16	Co ₈₀ Li ₂₀	28	Co ₉₄ Yb ₆	40	Co ₈₀ Ho ₂₀
5	Co ₉₂ La ₈	17	Co ₉₉ Ca ₁	29	Co ₉₂ Yb ₈	41	Co ₉₉ Dy ₁
6	Co ₉₀ La ₁₀	18	Co ₉₈ Ca ₂	30	Co ₉₀ Yb ₁₀	42	Co ₉₈ Dy ₂
7	Co ₈₅ La ₁₅	19	Co ₉₆ Ca ₄	31	Co ₈₅ Yb ₁₅	43	Co ₉₆ Dy ₄
8	Co ₈₀ La ₂₀	20	Co ₉₄ Ca ₆	32	Co ₈₀ Yb ₂₀	44	Co ₉₄ Dy ₆
9	Co ₉₉ Li ₁	21	Co ₉₂ Ca ₈	33	Co ₉₉ Ho ₁	45	Co ₉₂ Dy ₈
10	Co ₉₈ Li ₂	22	Co ₉₀ Ca ₁₀	34	Co ₉₈ Ho ₂	46	Co ₉₀ Dy ₁₀
11	Co ₉₆ Li ₄	23	Co ₈₅ Ca ₁₅	35	Co ₉₆ Ho ₄	47	Co ₈₅ Dy ₁₅
12	Co ₉₄ Li ₆	24	Co ₈₀ Ca ₂₀	36	Co ₉₄ Ho ₆	48	Co ₈₀ Dy ₂₀

5.4.12. Hochdiverse Dotierung von $\text{Co}_{98}\text{La}_2$

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Li}_2$	25	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{In}_2$	49	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{V}_{10}$	73	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Eu}_{10}$
2	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Li}_{10}$	26	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{In}_{10}$	50	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Nb}_2$	74	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Gd}_2$
3	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Na}_2$	27	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ge}_2$	51	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Nb}_{10}$	75	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Gd}_{10}$
4	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Na}_{10}$	28	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ge}_{10}$	52	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ta}_2$	76	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Tb}_2$
5	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{K}_2$	29	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Sn}_2$	53	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ta}_{10}$	77	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Tb}_{10}$
6	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{K}_{10}$	30	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Sn}_{10}$	54	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Cr}_2$	78	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Dy}_2$
7	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Rb}_2$	31	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Sb}_2$	55	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Cr}_{10}$	79	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Dy}_{10}$
8	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Rb}_{10}$	32	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Sb}_{10}$	56	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Mo}_2$	80	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ho}_2$
9	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Cs}_2$	33	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Bi}_2$	57	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Mo}_{10}$	81	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ho}_{10}$
10	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Cs}_{10}$	34	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Bi}_{10}$	58	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{W}_2$	82	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Er}_2$
11	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Mg}_2$	35	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Te}_2$	59	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{W}_{10}$	83	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Er}_{10}$
12	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Mg}_{10}$	36	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Te}_{10}$	60	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Mn}_2$	84	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Tm}_2$
13	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ca}_2$	37	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Sc}_2$	61	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Mn}_{10}$	85	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Tm}_{10}$
14	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ca}_{10}$	38	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Sc}_{10}$	62	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Fe}_2$	86	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Yb}_2$
15	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Sr}_2$	39	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Y}_2$	63	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Fe}_{10}$	87	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Yb}_{10}$
16	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Sr}_{10}$	40	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Y}_{10}$	64	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Si}_2$	88	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Lu}_2$
17	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ba}_2$	41	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ce}_2$	65	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Si}_{10}$	89	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Lu}_{10}$
18	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ba}_{10}$	42	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ce}_{10}$	66	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Pr}_2$	90	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Hf}_2$
19	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{B}_2$	43	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ti}_2$	67	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Pr}_{10}$	91	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Hf}_{10}$
20	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{B}_{10}$	44	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ti}_{10}$	68	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Nd}_2$	92	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Zn}_2$
21	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Al}_2$	45	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Zr}_2$	69	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Nd}_{10}$	93	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Zn}_{10}$
22	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Al}_{10}$	46	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Zr}_{10}$	70	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Sm}_2$		
23	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Ga}_2$	47	$\text{Co}_{98}\text{La}_2$	71	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Sm}_{10}$		
24	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Ga}_{10}$	48	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{V}_2$	72	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Eu}_2$		

5.4.13. Composition Spread von CoLaDy

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co_{100}	13	$\text{Co}_{96}\text{La}_2\text{Dy}_2$	25	$\text{Co}_{90}\text{La}_{10}$	37	$\text{Co}_{88}\text{Dy}_{12}$
2	$\text{Co}_{99}\text{La}_1$	14	$\text{Co}_{96}\text{La}_1\text{Dy}_3$	26	$\text{Co}_{90}\text{La}_8\text{Dy}_2$	38	$\text{Co}_{85}\text{La}_{15}$
3	$\text{Co}_{99}\text{Dy}_1$	15	$\text{Co}_{96}\text{Dy}_4$	27	$\text{Co}_{90}\text{La}_6\text{Dy}_4$	39	$\text{Co}_{85}\text{La}_{10}\text{Dy}_5$
4	$\text{Co}_{98}\text{La}_2$	16	$\text{Co}_{94}\text{La}_6$	28	$\text{Co}_{90}\text{La}_4\text{Dy}_6$	40	$\text{Co}_{85}\text{La}_5\text{Dy}_{10}$
5	$\text{Co}_{98}\text{La}_1\text{Dy}_1$	17	$\text{Co}_{94}\text{La}_4\text{Dy}_2$	29	$\text{Co}_{90}\text{La}_2\text{Dy}_8$	41	$\text{Co}_{85}\text{Dy}_{15}$
6	$\text{Co}_{98}\text{Dy}_2$	18	$\text{Co}_{94}\text{La}_2\text{Dy}_4$	30	$\text{Co}_{90}\text{Dy}_{10}$	42	$\text{Co}_{80}\text{La}_{20}$
7	$\text{Co}_{97}\text{La}_3$	19	$\text{Co}_{94}\text{Dy}_6$	31	$\text{Co}_{88}\text{La}_{12}$	43	$\text{Co}_{80}\text{La}_{15}\text{Dy}_5$
8	$\text{Co}_{97}\text{La}_2\text{Dy}_1$	20	$\text{Co}_{92}\text{La}_8$	32	$\text{Co}_{88}\text{La}_{10}\text{Dy}_2$	44	$\text{Co}_{80}\text{La}_{10}\text{Dy}_{10}$
9	$\text{Co}_{97}\text{La}_1\text{Dy}_2$	21	$\text{Co}_{92}\text{La}_6\text{Dy}_2$	33	$\text{Co}_{88}\text{La}_8\text{Dy}_4$	45	$\text{Co}_{80}\text{La}_5\text{Dy}_{15}$
10	$\text{Co}_{97}\text{Dy}_3$	22	$\text{Co}_{92}\text{La}_4\text{Dy}_4$	34	$\text{Co}_{88}\text{La}_6\text{Dy}_6$	46	$\text{Co}_{80}\text{Dy}_{20}$
11	$\text{Co}_{96}\text{La}_4$	23	$\text{Co}_{92}\text{La}_2\text{Dy}_6$	35	$\text{Co}_{88}\text{La}_4\text{Dy}_8$	47	$\text{Cu}_{98}\text{Sn}_2$
12	$\text{Co}_{96}\text{La}_3\text{Dy}_1$	24	$\text{Co}_{92}\text{Dy}_8$	36	$\text{Co}_{88}\text{La}_2\text{Dy}_{10}$		

5.5. Synthetisierte Materialien für die Flüssigphasendecarboxylierungen

5.5.1. Hochdivers dotiertes Ag

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Ag ₉₈ Li ₂	25	Ag ₉₈ In ₂	49	Ag ₉₀ Mn ₁₀	73	Ag ₉₈ Dy ₂
2	Ag ₉₀ Li ₁₀	26	Ag ₉₀ In ₁₀	50	Ag ₉₈ Fe ₂	74	Ag ₉₀ Dy ₁₀
3	Ag ₉₈ Na ₂	27	Ag ₉₈ Si ₂	51	Ag ₉₀ Fe ₁₀	75	Ag ₉₈ Ho ₂
4	Ag ₉₀ Na ₁₀	28	Ag ₉₀ Si ₁₀	52	Ag ₉₈ Ni ₂	76	Ag ₉₀ Ho ₁₀
5	Ag ₉₈ K ₂	29	Ag ₉₈ Ge ₂	53	Ag ₉₀ Ni ₁₀	77	Ag ₉₈ Tm ₂
6	Ag ₉₀ K ₁₀	30	Ag ₉₀ Ge ₁₀	54	Ag ₉₈ Cu ₂	78	Ag ₉₀ Tm ₁₀
7	Ag ₉₈ Rb ₂	31	Ag ₉₈ Bi ₂	55	Ag ₉₀ Cu ₁₀	79	Ag ₉₈ Yb ₂
8	Ag ₉₀ Rb ₁₀	32	Ag ₉₀ Bi ₁₀	56	Ag ₉₈ Au ₂	80	Ag ₉₀ Yb ₁₀
9	Ag ₉₈ Cs ₂	33	Ag ₉₈ Sc ₂	57	Ag ₉₈ Zn ₂	81	Ag ₉₈ Lu ₂
10	Ag ₉₀ Cs ₁₀	34	Ag ₉₀ Sc ₁₀	58	Ag ₉₀ Zn ₁₀	82	Ag ₉₀ Lu ₁₀
11	Ag ₉₈ Mg ₂	35	Ag ₉₈ Y ₂	59	Ag ₉₈ Pr ₂	83	Ag ₉₈ Er ₂
12	Ag ₉₀ Mg ₁₀	36	Ag ₉₀ Y ₁₀	60	Ag ₉₀ Pr ₁₀	84	Ag ₉₀ Er ₁₀
13	Ag ₉₈ Ca ₂	37	Ag ₉₈ La ₂	61	Ag ₉₈ Nd ₂	85	Ag ₉₈ Pd ₂
14	Ag ₉₀ Ca ₁₀	38	Ag ₉₀ La ₁₀	62	Ag ₉₀ Nd ₁₀	86	Ag ₉₈ Pt ₂
15	Ag ₉₈ Sr ₂	39	Ag ₉₈ Ce ₂	63	Ag ₉₈ Sm ₂		
16	Ag ₉₀ Sr ₁₀	40	Ag ₉₀ Ce ₁₀	64	Ag ₉₀ Sm ₁₀		
17	Ag ₉₈ Ba ₂	41	Ag ₉₈ Zr ₂	65	Ag ₉₈ Eu ₂		
18	Ag ₉₀ Ba ₁₀	42	Ag ₉₀ Zr ₁₀	66	Ag ₉₀ Eu ₁₀		
19	Ag ₉₈ B ₂	43	Ag ₁₀₀	67	Ag ₉₈ Gd ₂		
20	Ag ₉₀ B ₁₀	44	Ag ₉₈ V ₂	68	Ag ₉₀ Gd ₁₀		
21	Ag ₉₈ Al ₂	45	Ag ₉₀ V ₁₀	69	Ag ₉₈ Tb ₂		
22	Ag ₉₀ Al ₁₀	46	Ag ₉₈ Cr ₂	70	Ag ₉₀ Tb ₁₀		
23	Ag ₉₈ Ga ₂	47	Ag ₉₀ Cr ₁₀	71	Ag ₉₈ Co ₂		
24	Ag ₉₀ Ga ₁₀	48	Ag ₉₈ Mn ₂	72	Ag ₉₀ Co ₁₀		

5.5.2. Hochdivers dotiertes Cr

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Cr ₉₈ Li ₂	26	Cr ₉₀ In ₁₀	51	Cr ₉₀ Fe ₁₀	76	Cr ₉₀ Ho ₁₀
2	Cr ₉₀ Li ₁₀	27	Cr ₉₈ Si ₂	52	Cr ₉₈ Ni ₂	77	Cr ₉₈ Tm ₂
3	Cr ₉₈ Na ₂	28	Cr ₉₀ Si ₁₀	53	Cr ₉₀ Ni ₁₀	78	Cr ₉₀ Tm ₁₀
4	Cr ₉₀ Na ₁₀	29	Cr ₉₈ Ge ₂	54	Cr ₉₈ Cu ₂	79	Cr ₉₈ Yb ₂
5	Cr ₉₈ K ₂	30	Cr ₉₀ Ge ₁₀	55	Cr ₉₀ Cu ₁₀	80	Cr ₉₀ Yb ₁₀
6	Cr ₉₀ K ₁₀	31	Cr ₉₈ Bi ₂	56	Cr ₉₈ Au ₂	81	Cr ₉₈ Lu ₂
7	Cr ₉₈ Rb ₂	32	Cr ₉₀ Bi ₁₀	57	Cr ₉₈ Zn ₂	82	Cr ₉₀ Lu ₁₀
8	Cr ₉₀ Rb ₁₀	33	Cr ₉₈ Sc ₂	58	Cr ₉₀ Zn ₁₀	83	Cr ₉₈ Er ₂
9	Cr ₉₈ Cs ₂	34	Cr ₉₀ Sc ₁₀	59	Cr ₉₈ Pr ₂	84	Cr ₉₀ Er ₁₀
10	Cr ₉₀ Cs ₁₀	35	Cr ₉₈ Y ₂	60	Cr ₉₀ Pr ₁₀	85	Cr ₉₈ Pd ₂
11	Cr ₉₈ Mg ₂	36	Cr ₉₀ Y ₁₀	61	Cr ₉₈ Nd ₂	86	Cr ₉₈ Pt ₂
12	Cr ₉₀ Mg ₁₀	37	Cr ₉₈ La ₂	62	Cr ₉₀ Nd ₁₀	87	Cr ₉₈ Te ₂
13	Cr ₉₈ Ca ₂	38	Cr ₉₀ La ₁₀	63	Cr ₉₈ Sm ₂	88	Cr ₉₀ Te ₁₀
14	Cr ₉₀ Ca ₁₀	39	Cr ₉₈ Ce ₂	64	Cr ₉₀ Sm ₁₀	89	Cr ₉₈ Hf ₂
15	Cr ₉₈ Sr ₂	40	Cr ₉₀ Ce ₁₀	65	Cr ₉₈ Eu ₂	90	Cr ₉₀ Hf ₁₀
16	Cr ₉₀ Sr ₁₀	41	Cr ₉₈ Zr ₂	66	Cr ₉₀ Eu ₁₀	91	Cr ₉₈ Ir ₂
17	Cr ₉₈ Ba ₂	42	Cr ₉₀ Zr ₁₀	67	Cr ₉₈ Gd ₂	92	Cr ₉₀ Ir ₁₀
18	Cr ₉₀ Ba ₁₀	43	Cr ₁₀₀	68	Cr ₉₀ Gd ₁₀	93	Cr ₉₈ Re ₂
19	Cr ₉₈ B ₂	44	Cr ₉₈ V ₂	69	Cr ₉₈ Tb ₂	94	Cr ₉₈ Rh ₂
20	Cr ₉₀ B ₁₀	45	Cr ₉₀ V ₁₀	70	Cr ₉₀ Tb ₁₀	95	Cr ₉₀ Rh ₁₀
21	Cr ₉₈ Al ₂	46	Cr ₉₈ Ag ₂	71	Cr ₉₈ Co ₂	96	Cr ₉₈ Ru ₂
22	Cr ₉₀ Al ₁₀	47	Cr ₉₀ Ag ₁₀	72	Cr ₉₀ Co ₁₀	97	Cr ₉₀ Ru ₁₀
23	Cr ₉₈ Ga ₂	48	Cr ₉₈ Mn ₂	73	Cr ₉₈ Dy ₂	98	Cr ₉₈ Sn ₂
24	Cr ₉₀ Ga ₁₀	49	Cr ₉₀ Mn ₁₀	74	Cr ₉₀ Dy ₁₀	99	Cr ₉₀ Sn ₁₀
25	Cr ₉₈ In ₂	50	Cr ₉₈ Fe ₂	75	Cr ₉₈ Ho ₂		

5.5.3. Hochdivers dotiertes Co

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Co ₉₈ Li ₂	32	Co ₉₀ Sb ₁₀	63	Co ₉₀ Mn ₁₀	94	Co ₉₈ Yb ₂
2	Co ₉₀ Li ₁₀	33	Co ₉₈ Bi ₂	64	Co ₉₈ Fe ₂	95	Co ₉₀ Yb ₁₀
3	Co ₉₈ Na ₂	34	Co ₉₀ Bi ₁₀	65	Co ₉₀ Fe ₁₀	96	Co ₉₈ Hf ₂
4	Co ₉₀ Na ₁₀	35	Co ₉₈ Te ₂	66	Co ₉₈ Cu ₂	97	Co ₉₀ Hf ₁₀
5	Co ₉₈ K ₂	36	Co ₉₀ Te ₁₀	67	Co ₉₀ Cu ₁₀	98	Co ₉₈ Lu ₂
6	Co ₉₀ K ₁₀	37	Co ₉₈ Sc ₂	68	Co ₉₈ Ag ₂	99	Co ₉₀ Lu ₁₀
7	Co ₉₈ Rb ₂	38	Co ₉₀ Sc ₁₀	69	Co ₉₀ Ag ₁₀	100	Co ₉₈ Au ₂
8	Co ₉₀ Rb ₁₀	39	Co ₉₈ Y ₂	70	Co ₉₈ Zn ₂	101	Co ₉₀ Au ₁₀
9	Co ₉₈ Cs ₂	40	Co ₉₀ Y ₁₀	71	Co ₉₀ Zn ₁₀	102	Co ₉₈ Se ₂
10	Co ₉₀ Cs ₁₀	41	Co ₉₈ La ₂	72	Co ₉₈ Pr ₂	103	Co ₉₀ Se ₁₀
11	Co ₉₈ Mg ₂	42	Co ₉₀ La ₁₀	73	Co ₉₀ Pr ₁₀	104	Co ₉₈ Ni ₂
12	Co ₉₀ Mg ₁₀	43	Co ₉₈ Ce ₂	74	Co ₉₈ Nd ₂	105	Co ₉₀ Ni ₁₀
13	Co ₉₈ Ca ₂	44	Co ₉₀ Ce ₁₀	75	Co ₉₀ Nd ₁₀	106	Co ₉₈ Pb ₂
14	Co ₉₀ Ca ₁₀	45	Co ₉₈ Ti ₂	76	Co ₉₈ Sm ₂	107	Co ₉₀ Pb ₁₀
15	Co ₉₈ Sr ₂	46	Co ₉₀ Ti ₁₀	77	Co ₉₀ Sm ₁₀	108	Co ₉₈ Ru ₂
16	Co ₉₀ Sr ₁₀	47	Co ₉₈ W ₂	78	Co ₉₈ Eu ₂	109	Co ₉₀ Ru ₁₀
17	Co ₉₈ Ba ₂	48	Co ₉₀ W ₁₀	79	Co ₉₀ Eu ₁₀	110	Co ₉₈ Ir ₂
18	Co ₉₀ Ba ₁₀	49	Co ₁₀₀	80	Co ₉₈ Gd ₂	111	Co ₉₀ Ir ₁₀
19	Co ₉₈ B ₂	50	Co ₉₈ V ₂	81	Co ₉₀ Gd ₁₀	112	Co ₉₈ Cd ₂
20	Co ₉₀ B ₁₀	51	Co ₉₀ V ₁₀	82	Co ₉₈ Tb ₂	113	Co ₉₀ Cd ₁₀
21	Co ₉₈ Al ₂	52	Co ₉₈ Nb ₂	83	Co ₉₀ Tb ₁₀	114	Co ₉₈ Rh ₂
22	Co ₉₀ Al ₁₀	53	Co ₉₀ Nb ₁₀	84	Co ₉₈ Dy ₂	115	Co ₉₀ Rh ₁₀
23	Co ₉₈ Ga ₂	54	Co ₉₈ Ta ₂	85	Co ₉₀ Dy ₁₀	116	Co ₉₈ Pd ₂
24	Co ₉₀ Ga ₁₀	55	Co ₉₀ Ta ₁₀	86	Co ₉₈ Ho ₂	117	Co ₉₀ Pd ₁₀
25	Co ₉₈ In ₂	56	Co ₉₈ Cr ₂	87	Co ₉₀ Ho ₁₀	118	Co ₉₈ Pt ₂
26	Co ₉₀ In ₁₀	57	Co ₉₀ Cr ₁₀	88	Co ₉₈ Er ₂	119	Co ₉₀ Pt ₁₀
27	Co ₉₈ Ge ₂	58	Co ₉₈ Mo ₂	89	Co ₉₀ Er ₁₀	120	Co ₉₈ Re ₂
28	Co ₉₀ Ge ₁₀	59	Co ₉₀ Mo ₁₀	90	Co ₉₈ Tm ₂	121	Co ₉₀ Re ₁₀
29	Co ₉₈ Sn ₂	60	Co ₉₈ Zr ₂	91	Co ₉₀ Tm ₁₀		
30	Co ₉₀ Sn ₁₀	61	Co ₉₀ Zr ₁₀	92	Co ₉₈ Si ₂		
31	Co ₉₈ Sb ₂	62	Co ₉₈ Mn ₂	93	Co ₉₀ Si ₁₀		

5.5.4. Hochdivers dotiertes Cu

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Cu ₉₈ Li ₂	25	Cu ₉₈ In ₂	49	Cu ₉₀ V ₁₀	73	Cu ₉₈ Tb ₂
2	Cu ₉₀ Li ₁₀	26	Cu ₉₀ In ₁₀	50	Cu ₉₈ Cr ₂	74	Cu ₉₀ Tb ₁₀
3	Cu ₉₈ Na ₂	27	Cu ₉₈ Si ₂	51	Cu ₉₀ Cr ₁₀	75	Cu ₉₈ Co ₂
4	Cu ₉₀ Na ₁₀	28	Cu ₉₀ Si ₁₀	52	Cu ₉₈ Mn ₂	76	Cu ₉₀ Co ₁₀
5	Cu ₉₈ K ₂	29	Cu ₉₈ Sn ₂	53	Cu ₉₀ Mn ₁₀	77	Cu ₉₈ Dy ₂
6	Cu ₉₀ K ₁₀	30	Cu ₉₀ Sn ₁₀	54	Cu ₉₈ Fe ₂	78	Cu ₉₀ Dy ₁₀
7	Cu ₉₈ Rb ₂	31	Cu ₉₈ Bi ₂	55	Cu ₉₀ Fe ₁₀	79	Cu ₉₈ Ho ₂
8	Cu ₉₀ Rb ₁₀	32	Cu ₉₀ Bi ₁₀	56	Cu ₉₈ Ni ₂	80	Cu ₉₀ Ho ₁₀
9	Cu ₉₈ Cs ₂	33	Cu ₉₈ Te ₂	57	Cu ₉₀ Ni ₁₀	81	Cu ₉₈ Tm ₂
10	Cu ₉₀ Cs ₁₀	34	Cu ₉₀ Te ₁₀	58	Cu ₉₈ Ag ₂	82	Cu ₉₀ Tm ₁₀
11	Cu ₉₈ Mg ₂	35	Cu ₉₈ Sc ₂	59	Cu ₉₀ Ag ₁₀	83	Cu ₉₈ Yb ₂
12	Cu ₉₀ Mg ₁₀	36	Cu ₉₀ Sc ₁₀	60	Cu ₉₈ Au ₂	84	Cu ₉₀ Yb ₁₀
13	Cu ₉₈ Ca ₂	37	Cu ₉₈ Y ₂	61	Cu ₉₈ Zn ₂	85	Cu ₉₈ Lu ₂
14	Cu ₉₀ Ca ₁₀	38	Cu ₉₀ Y ₁₀	62	Cu ₉₀ Zn ₁₀	86	Cu ₉₀ Lu ₁₀
15	Cu ₉₈ Sr ₂	39	Cu ₉₈ La ₂	63	Cu ₉₈ Pr ₂	87	Cu ₉₈ Er ₂
16	Cu ₉₀ Sr ₁₀	40	Cu ₉₀ La ₁₀	64	Cu ₉₀ Pr ₁₀	88	Cu ₉₀ Er ₁₀
17	Cu ₉₈ Ba ₂	41	Cu ₉₈ Ce ₂	65	Cu ₉₈ Nd ₂	89	Cu ₉₈ Re ₂
18	Cu ₉₀ Ba ₁₀	42	Cu ₉₀ Ce ₁₀	66	Cu ₉₀ Nd ₁₀	90	Cu ₉₈ Ru ₂
19	Cu ₉₈ B ₂	43	Cu ₉₈ Zr ₂	67	Cu ₉₈ Sm ₂	91	Cu ₉₀ Ru ₁₀
20	Cu ₉₀ B ₁₀	44	Cu ₉₀ Zr ₁₀	68	Cu ₉₀ Sm ₁₀	92	Cu ₉₈ Rh ₂
21	Cu ₉₈ Al ₂	45	Cu ₉₈ Hf ₂	69	Cu ₉₈ Eu ₂	93	Cu ₉₈ Ir ₂
22	Cu ₉₀ Al ₁₀	46	Cu ₉₀ Hf ₁₀	70	Cu ₉₀ Eu ₁₀	94	Cu ₉₀ Ir ₁₀
23	Cu ₉₈ Ga ₂	47	Cu ₁₀₀	71	Cu ₉₈ Gd ₂	95	Cu ₉₈ Pd ₂
24	Cu ₉₀ Ga ₁₀	48	Cu ₉₈ V ₂	72	Cu ₉₀ Gd ₁₀		

5.5.5. Hochdivers dotiertes Ni

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Ni ₉₈ Li ₂	32	Ni ₉₀ Sb ₁₀	63	Ni ₉₀ Mn ₁₀	94	Ni ₉₈ Yb ₂
2	Ni ₉₀ Li ₁₀	33	Ni ₉₈ Bi ₂	64	Ni ₉₈ Fe ₂	95	Ni ₉₀ Yb ₁₀
3	Ni ₉₈ Na ₂	34	Ni ₉₀ Bi ₁₀	65	Ni ₉₀ Fe ₁₀	96	Ni ₉₈ Hf ₂
4	Ni ₉₀ Na ₁₀	35	Ni ₉₈ Te ₂	66	Ni ₉₈ Cu ₂	97	Ni ₉₀ Hf ₁₀
5	Ni ₉₈ K ₂	36	Ni ₉₀ Te ₁₀	67	Ni ₉₀ Cu ₁₀	98	Ni ₉₈ Lu ₂
6	Ni ₉₀ K ₁₀	37	Ni ₉₈ Sc ₂	68	Ni ₉₈ Ag ₂	99	Ni ₉₀ Lu ₁₀
7	Ni ₉₈ Rb ₂	38	Ni ₉₀ Sc ₁₀	69	Ni ₉₀ Ag ₁₀	100	Ni ₉₈ Au ₂
8	Ni ₉₀ Rb ₁₀	39	Ni ₉₈ Y ₂	70	Ni ₉₈ Zn ₂	101	Ni ₉₀ Au ₁₀
9	Ni ₉₈ Cs ₂	40	Ni ₉₀ Y ₁₀	71	Ni ₉₀ Zn ₁₀	102	Ni ₉₈ Se ₂
10	Ni ₉₀ Cs ₁₀	41	Ni ₉₈ La ₂	72	Ni ₉₈ Pr ₂	103	Ni ₉₀ Se ₁₀
11	Ni ₉₈ Mg ₂	42	Ni ₉₀ La ₁₀	73	Ni ₉₀ Pr ₁₀	104	Ni ₉₈ Co ₂
12	Ni ₉₀ Mg ₁₀	43	Ni ₉₈ Ce ₂	74	Ni ₉₈ Nd ₂	105	Ni ₉₀ Co ₁₀
13	Ni ₉₈ Ca ₂	44	Ni ₉₀ Ce ₁₀	75	Ni ₉₀ Nd ₁₀	106	Ni ₉₈ Pb ₂
14	Ni ₉₀ Ca ₁₀	45	Ni ₉₈ Ti ₂	76	Ni ₉₈ Sm ₂	107	Ni ₉₀ Pb ₁₀
15	Ni ₉₈ Sr ₂	46	Ni ₉₀ Ti ₁₀	77	Ni ₉₀ Sm ₁₀	108	Ni ₉₈ Ru ₂
16	Ni ₉₀ Sr ₁₀	47	Ni ₉₈ W ₂	78	Ni ₉₈ Eu ₂	109	Ni ₉₀ Ru ₁₀
17	Ni ₉₈ Ba ₂	48	Ni ₉₀ W ₁₀	79	Ni ₉₀ Eu ₁₀	110	Ni ₉₈ Ir ₂
18	Ni ₉₀ Ba ₁₀	49	Ni ₁₀₀	80	Ni ₉₈ Gd ₂	111	Ni ₉₀ Ir ₁₀
19	Ni ₉₈ B ₂	50	Ni ₉₈ V ₂	81	Ni ₉₀ Gd ₁₀	112	Ni ₉₈ Cd ₂
20	Ni ₉₀ B ₁₀	51	Ni ₉₀ V ₁₀	82	Ni ₉₈ Tb ₂	113	Ni ₉₀ Cd ₁₀
21	Ni ₉₈ Al ₂	52	Ni ₉₈ Nb ₂	83	Ni ₉₀ Tb ₁₀	114	Ni ₉₈ Rh ₂
22	Ni ₉₀ Al ₁₀	53	Ni ₉₀ Nb ₁₀	84	Ni ₉₈ Dy ₂	115	Ni ₉₀ Rh ₁₀
23	Ni ₉₈ Ga ₂	54	Ni ₉₈ Ta ₂	85	Ni ₉₀ Dy ₁₀	116	Ni ₉₈ Pd ₂
24	Ni ₉₀ Ga ₁₀	55	Ni ₉₀ Ta ₁₀	86	Ni ₉₈ Ho ₁₀	117	Ni ₉₀ Pd ₁₀
25	Ni ₉₈ In ₂	56	Ni ₉₈ Cr ₂	87	Ni ₉₀ Ho ₂	118	Ni ₉₈ Pt ₂
26	Ni ₉₀ In ₁₀	57	Ni ₉₀ Cr ₁₀	88	Ni ₉₈ Er ₂	119	Ni ₉₀ Pt ₁₀
27	Ni ₉₈ Ge ₂	58	Ni ₉₈ Mo ₂	89	Ni ₉₀ Er ₁₀	120	Ni ₉₈ Re ₂
28	Ni ₉₀ Ge ₁₀	59	Ni ₉₀ Mo ₁₀	90	Ni ₉₈ Tm ₂	121	Ni ₉₀ Re ₁₀
29	Ni ₉₈ Sn ₂	60	Ni ₉₈ Zr ₂	91	Ni ₉₀ Tm ₁₀		
30	Ni ₉₀ Sn ₁₀	61	Ni ₉₀ Zr ₁₀	92	Ni ₉₈ Si ₂		
31	Ni ₉₈ Sb ₂	62	Ni ₉₈ Mn ₂	93	Ni ₉₀ Si ₁₀		

5.5.6. Hochdivers dotiertes Fe

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Fe ₉₈ Li ₂	26	Fe ₉₀ In ₁₀	51	Fe ₉₀ Cr ₁₀	76	Fe ₉₀ Ho ₁₀
2	Fe ₉₀ Li ₁₀	27	Fe ₉₈ Si ₂	52	Fe ₉₈ Ni ₂	77	Fe ₉₈ Tm ₂
3	Fe ₉₈ Na ₂	28	Fe ₉₀ Si ₁₀	53	Fe ₉₀ Ni ₁₀	78	Fe ₉₀ Tm ₁₀
4	Fe ₉₀ Na ₁₀	29	Fe ₉₈ Ge ₂	54	Fe ₉₈ Cu ₂	79	Fe ₉₈ Yb ₂
5	Fe ₉₈ K ₂	30	Fe ₉₀ Ge ₁₀	55	Fe ₉₀ Cu ₁₀	80	Fe ₉₀ Yb ₁₀
6	Fe ₉₀ K ₁₀	31	Fe ₉₈ Bi ₂	56	Fe ₉₈ Au ₂	81	Fe ₉₈ Lu ₂
7	Fe ₉₈ Rb ₂	32	Fe ₉₀ Bi ₁₀	57	Fe ₉₈ Zn ₂	82	Fe ₉₀ Lu ₁₀
8	Fe ₉₀ Rb ₁₀	33	Fe ₉₈ Sc ₂	58	Fe ₉₀ Zn ₁₀	83	Fe ₉₈ Er ₂
9	Fe ₉₈ Cs ₂	34	Fe ₉₀ Sc ₁₀	59	Fe ₉₈ Pr ₂	84	Fe ₉₀ Er ₁₀
10	Fe ₉₀ Cs ₁₀	35	Fe ₉₈ Y ₂	60	Fe ₉₀ Pr ₁₀	85	Fe ₉₈ Pd ₂
11	Fe ₉₈ Mg ₂	36	Fe ₉₀ Y ₁₀	61	Fe ₉₈ Nd ₂	86	Fe ₉₈ Pt ₂
12	Fe ₉₀ Mg ₁₀	37	Fe ₉₈ La ₂	62	Fe ₉₀ Nd ₁₀	87	Fe ₉₈ Te ₂
13	Fe ₉₈ Ca ₂	38	Fe ₉₀ La ₁₀	63	Fe ₉₈ Sm ₂	88	Fe ₉₀ Te ₁₀
14	Fe ₉₀ Ca ₁₀	39	Fe ₉₈ Ce ₂	64	Fe ₉₀ Sm ₁₀	89	Fe ₉₈ Hf ₂
15	Fe ₉₈ Sr ₂	40	Fe ₉₀ Ce ₁₀	65	Fe ₉₈ Eu ₂	90	Fe ₉₀ Hf ₁₀
16	Fe ₉₀ Sr ₁₀	41	Fe ₉₈ Zr ₂	66	Fe ₉₀ Eu ₁₀	91	Fe ₉₈ Ir ₂
17	Fe ₉₈ Ba ₂	42	Fe ₉₀ Zr ₁₀	67	Fe ₉₈ Gd ₂	92	Fe ₉₀ Ir ₁₀
18	Fe ₉₀ Ba ₁₀	43	Fe ₁₀₀	68	Fe ₉₀ Gd ₁₀	93	Fe ₉₈ Re ₂
19	Fe ₉₈ B ₂	44	Fe ₉₈ V ₂	69	Fe ₉₈ Tb ₂	94	Fe ₉₈ Rh ₂
20	Fe ₉₀ B ₁₀	45	Fe ₉₀ V ₁₀	70	Fe ₉₀ Tb ₁₀	95	Fe ₉₀ Rh ₁₀
21	Fe ₉₈ Al ₂	46	Fe ₉₈ Ag ₂	71	Fe ₉₈ Co ₂	96	Fe ₉₈ Ru ₂
22	Fe ₉₀ Al ₁₀	47	Fe ₉₀ Ag ₁₀	72	Fe ₉₀ Co ₁₀	97	Fe ₉₀ Ru ₁₀
23	Fe ₉₈ Ga ₂	48	Fe ₉₈ Mn ₂	73	Fe ₉₈ Dy ₂	98	Fe ₉₈ Sn ₂
24	Fe ₉₀ Ga ₁₀	49	Fe ₉₀ Mn ₁₀	74	Fe ₉₀ Dy ₁₀	99	Fe ₉₀ Sn ₁₀
25	Fe ₉₈ In ₂	50	Fe ₉₈ Cr ₂	75	Fe ₉₈ Ho ₂		

5.5.7. Hochdivers dotiertes Pb

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Pb ₉₈ Li ₂	32	Pb ₉₀ Sb ₁₀	63	Pb ₉₀ Mn ₁₀	94	Pb ₉₈ Yb ₂
2	Pb ₉₀ Li ₁₀	33	Pb ₉₈ Bi ₂	64	Pb ₉₈ Fe ₂	95	Pb ₉₀ Yb ₁₀
3	Pb ₉₈ Na ₂	34	Pb ₉₀ Bi ₁₀	65	Pb ₉₀ Fe ₁₀	96	Pb ₉₈ Hf ₂
4	Pb ₉₀ Na ₁₀	35	Pb ₉₈ Te ₂	66	Pb ₉₈ Cu ₂	97	Pb ₉₀ Hf ₁₀
5	Pb ₉₈ K ₂	36	Pb ₉₀ Te ₁₀	67	Pb ₉₀ Cu ₁₀	98	Pb ₉₈ Lu ₂
6	Pb ₉₀ K ₁₀	37	Pb ₉₈ Sc ₂	68	Pb ₉₈ Ag ₂	99	Pb ₉₀ Lu ₁₀
7	Pb ₉₈ Rb ₂	38	Pb ₉₀ Sc ₁₀	69	Pb ₉₀ Ag ₁₀	100	Pb ₉₈ Au ₂
8	Pb ₉₀ Rb ₁₀	39	Pb ₉₈ Y ₂	70	Pb ₉₈ Zn ₂	101	Pb ₉₀ Au ₁₀
9	Pb ₉₈ Cs ₂	40	Pb ₉₀ Y ₁₀	71	Pb ₉₀ Zn ₁₀	102	Pb ₉₈ Se ₂
10	Pb ₉₀ Cs ₁₀	41	Pb ₉₈ La ₂	72	Pb ₉₈ Pr ₂	103	Pb ₉₀ Se ₁₀
11	Pb ₉₈ Mg ₂	42	Pb ₉₀ La ₁₀	73	Pb ₉₀ Pr ₁₀	104	Pb ₉₈ Ni ₂
12	Pb ₉₀ Mg ₁₀	43	Pb ₉₈ Ce ₂	74	Pb ₉₈ Nd ₂	105	Pb ₉₀ Ni ₁₀
13	Pb ₉₈ Ca ₂	44	Pb ₉₀ Ce ₁₀	75	Pb ₉₀ Nd ₁₀	106	Pb ₉₈ W ₂
14	Pb ₉₀ Ca ₁₀	45	Pb ₉₈ Ti ₂	76	Pb ₉₈ Sm ₂	107	Pb ₉₀ W ₂
15	Pb ₉₈ Sr ₂	46	Pb ₉₀ Ti ₁₀	77	Pb ₉₀ Sm ₁₀	108	Pb ₉₈ Ru ₂
16	Pb ₉₀ Sr ₁₀	47	Pb ₉₈ CO ₂	78	Pb ₉₈ Eu ₂	109	Pb ₉₀ Ru ₁₀
17	Pb ₉₈ Ba ₂	48	Pb ₉₀ CO ₁₀	79	Pb ₉₀ Eu ₁₀	110	Pb ₉₈ Ir ₂
18	Pb ₉₀ Ba ₁₀	49	Pb ₁₀₀	80	Pb ₉₈ Gd ₂	111	Pb ₉₀ Ir ₁₀
19	Pb ₉₈ B ₂	50	Pb ₉₈ V ₂	81	Pb ₉₀ Gd ₁₀	112	Pb ₉₈ Cd ₂
20	Pb ₉₀ B ₁₀	51	Pb ₉₀ V ₁₀	82	Pb ₉₈ Tb ₂	113	Pb ₉₀ Cd ₁₀
21	Pb ₉₈ Al ₂	52	Pb ₉₈ Nb ₂	83	Pb ₉₀ Tb ₁₀	114	Pb ₉₈ Rh ₂
22	Pb ₉₀ Al ₁₀	53	Pb ₉₀ Nb ₁₀	84	Pb ₉₈ Dy ₂	115	Pb ₉₀ Rh ₁₀
23	Pb ₉₈ Ga ₂	54	Pb ₉₈ Ta ₂	85	Pb ₉₀ Dy ₁₀	116	Pb ₉₈ Pd ₂
24	Pb ₉₀ Ga ₁₀	55	Pb ₉₀ Ta ₁₀	86	Pb ₉₈ Ho ₂	117	Pb ₉₀ Pd ₁₀
25	Pb ₉₈ In ₂	56	Pb ₉₈ Cr ₂	87	Pb ₉₀ Ho ₁₀	118	Pb ₉₈ Pt ₂
26	Pb ₉₀ In ₁₀	57	Pb ₉₀ Cr ₁₀	88	Pb ₉₈ Er ₂	119	Pb ₉₀ Pt ₁₀
27	Pb ₉₈ Ge ₂	58	Pb ₉₈ Mo ₂	89	Pb ₉₀ Er ₁₀	120	Pb ₉₈ Re ₂
28	Pb ₉₀ Ge ₁₀	59	Pb ₉₀ Mo ₁₀	90	Pb ₉₈ Tm ₂	121	Pb ₉₀ Re ₁₀
29	Pb ₉₈ Pb ₂	60	Pb ₉₈ Zr ₂	91	Pb ₉₀ Tm ₁₀		
30	Pb ₉₀ Pb ₁₀	61	Pb ₉₈ Zr ₁₀	92	Pb ₉₈ Si ₂		
31	Pb ₉₈ Sb ₂	62	Pb ₉₈ Mn ₂	93	Pb ₉₀ Si ₁₀		

5.5.8. 50:50 Mischungen verschiedener Übergangsmetalloxide

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Y ₅₀ La ₅₀	28	Ti ₅₀ Nb ₅₀	55	V ₅₀ Zn ₅₀	82	Mn ₅₀ Fe ₅₀
2	Y ₅₀ Ti ₅₀	29	Ti ₅₀ Ta ₅₀	56	Nb ₅₀ Ta ₅₀	83	Mn ₅₀ Co ₅₀
3	Y ₅₀ Zr ₅₀	30	Ti ₅₀ Cr ₅₀	57	Nb ₅₀ Cr ₅₀	84	Mn ₅₀ Ni ₅₀
4	Y ₅₀ V ₅₀	31	Ti ₅₀ Mo ₅₀	58	Nb ₅₀ Mo ₅₀	85	Mn ₅₀ Zn ₅₀
5	Y ₅₀ Nb ₅₀	32	Ti ₅₀ Mn ₅₀	59	Nb ₅₀ Mn ₅₀	86	Fe ₅₀ Co ₅₀
6	Y ₅₀ Ta ₅₀	33	Ti ₅₀ Fe ₅₀	60	Nb ₅₀ Fe ₅₀	87	Fe ₅₀ Ni ₅₀
7	Y ₅₀ Cr ₅₀	34	Ti ₅₀ Co ₅₀	61	Nb ₅₀ Co ₅₀	88	Fe ₅₀ Zn ₅₀
8	Y ₅₀ Mo ₅₀	35	Ti ₅₀ Ni ₅₀	62	Nb ₅₀ Ni ₅₀	89	Co ₅₀ Ni ₅₀
9	Y ₅₀ Mn ₅₀	36	Ti ₅₀ Zn ₅₀	63	Nb ₅₀ Zn ₅₀	90	Co ₅₀ Zn ₅₀
10	Y ₅₀ Fe ₅₀	37	Zr ₅₀ V ₅₀	64	Ta ₅₀ Cr ₅₀	91	Ni ₅₀ Zn ₅₀
11	Y ₅₀ Co ₅₀	38	Zr ₅₀ Nb ₅₀	65	Ta ₅₀ Mo ₅₀	92	Y ₁₀₀
12	Y ₅₀ Ni ₅₀	39	Zr ₅₀ Ta ₅₀	66	Ta ₅₀ Mn ₅₀	93	La ₁₀₀
13	Y ₅₀ Zn ₅₀	40	Zr ₅₀ Cr ₅₀	67	Ta ₅₀ Fe ₅₀	94	Ti ₁₀₀
14	La ₅₀ Ti ₅₀	41	Zr ₅₀ Mo ₅₀	68	Ta ₅₀ Co ₅₀	95	Zr ₁₀₀
15	La ₅₀ Zr ₅₀	42	Zr ₅₀ Mn ₅₀	69	Ta ₅₀ Ni ₅₀	96	V ₁₀₀
16	La ₅₀ V ₅₀	43	Zr ₅₀ Fe ₅₀	70	Ta ₅₀ Zn ₅₀	97	Nb ₁₀₀
17	La ₅₀ Nb ₅₀	44	Zr ₅₀ Co ₅₀	71	Cr ₅₀ Mo ₅₀	98	Ta ₁₀₀
18	La ₅₀ Ta ₅₀	45	Zr ₅₀ Ni ₅₀	72	Cr ₅₀ Mn ₅₀	99	Cr ₁₀₀
19	La ₅₀ Cr ₅₀	46	Zr ₅₀ Zn ₅₀	73	Cr ₅₀ Fe ₅₀	100	Mo ₁₀₀
20	La ₅₀ Mo ₅₀	47	V ₅₀ Nb ₅₀	74	Cr ₅₀ Co ₅₀	101	Mn ₁₀₀
21	La ₅₀ Mn ₅₀	48	V ₅₀ Ta ₅₀	75	Cr ₅₀ Ni ₅₀	102	Fe ₁₀₀
22	La ₅₀ Fe ₅₀	49	V ₅₀ Cr ₅₀	76	Cr ₅₀ Zn ₅₀	103	Co ₁₀₀
23	La ₅₀ Co ₅₀	50	V ₅₀ Mo ₅₀	77	Mo ₅₀ Mn ₅₀	104	Ni ₁₀₀
24	La ₅₀ Ni ₅₀	51	V ₅₀ Mn ₅₀	78	Mo ₅₀ Fe ₅₀	105	Zn ₁₀₀
25	La ₅₀ Zn ₅₀	52	V ₅₀ Fe ₅₀	79	Mo ₅₀ Co ₅₀		
26	Ti ₅₀ Zr ₅₀	53	V ₅₀ Co ₅₀	80	Mo ₅₀ Ni ₅₀		
27	Ti ₅₀ V ₅₀	54	V ₅₀ Ni ₅₀	81	Mo ₅₀ Zn ₅₀		

5.5.9. Hochdivers dotiertes Ce

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Ce ₉₈ Li ₂	26	Ce ₉₀ In ₁₀	51	Ce ₉₀ Fe ₁₀	76	Ce ₉₀ Ho ₁₀
2	Ce ₉₀ Li ₁₀	27	Ce ₉₈ Si ₂	52	Ce ₉₈ Ni ₂	77	Ce ₉₈ Tm ₂
3	Ce ₉₈ Na ₂	28	Ce ₉₀ Si ₁₀	53	Ce ₉₀ Ni ₁₀	78	Ce ₉₀ Tm ₁₀
4	Ce ₉₀ Na ₁₀	29	Ce ₉₈ Ge ₂	54	Ce ₉₈ Cu ₂	79	Ce ₉₈ Yb ₂
5	Ce ₉₈ K ₂	30	Ce ₉₀ Ge ₁₀	55	Ce ₉₀ Cu ₁₀	80	Ce ₉₀ Yb ₁₀
6	Ce ₉₀ K ₁₀	31	Ce ₉₈ Bi ₂	56	Ce ₉₈ Au ₂	81	Ce ₉₈ Lu ₂
7	Ce ₉₈ Rb ₂	32	Ce ₉₀ Bi ₁₀	57	Ce ₉₈ Zn ₂	82	Ce ₉₀ Lu ₁₀
8	Ce ₉₀ Rb ₁₀	33	Ce ₉₈ Sc ₂	58	Ce ₉₀ Zn ₁₀	83	Ce ₉₈ Er ₂
9	Ce ₉₈ Cs ₂	34	Ce ₉₀ Sc ₁₀	59	Ce ₉₈ Pr ₂	84	Ce ₉₀ Er ₁₀
10	Ce ₉₀ Cs ₁₀	35	Ce ₉₈ Y ₂	60	Ce ₉₀ Pr ₁₀	85	Ce ₉₈ Pd ₂
11	Ce ₉₈ Mg ₂	36	Ce ₉₀ Y ₁₀	61	Ce ₉₈ Nd ₂	86	Ce ₉₈ Pt ₂
12	Ce ₉₀ Mg ₁₀	37	Ce ₉₈ La ₂	62	Ce ₉₀ Nd ₁₀	87	Ce ₉₈ Te ₂
13	Ce ₉₈ Ca ₂	38	Ce ₉₀ La ₁₀	63	Ce ₉₈ Sm ₂	88	Ce ₉₀ Te ₁₀
14	Ce ₉₀ Ca ₁₀	39	Ce ₉₈ Cr ₂	64	Ce ₉₀ Sm ₁₀	89	Ce ₉₈ Hf ₂
15	Ce ₉₈ Sr ₂	40	Ce ₉₀ Cr ₁₀	65	Ce ₉₈ Eu ₂	90	Ce ₉₀ Hf ₁₀
16	Ce ₉₀ Sr ₁₀	41	Ce ₉₈ Zr ₂	66	Ce ₉₀ Eu ₁₀	91	Ce ₉₈ Ir ₂
17	Ce ₉₈ Ba ₂	42	Ce ₉₀ Zr ₁₀	67	Ce ₉₈ Gd ₂	92	Ce ₉₀ Ir ₁₀
18	Ce ₉₀ Ba ₁₀	43	Ce ₁₀₀	68	Ce ₉₀ Gd ₁₀	93	Ce ₉₈ Re ₂
19	Ce ₉₈ B ₂	44	Ce ₉₈ V ₂	69	Ce ₉₈ Tb ₂	94	Ce ₉₈ Rh ₂
20	Ce ₉₀ B ₁₀	45	Ce ₉₀ V ₁₀	70	Ce ₉₀ Tb ₁₀	95	Ce ₉₀ Rh ₁₀
21	Ce ₉₈ Al ₂	46	Ce ₉₈ Ag ₂	71	Ce ₉₈ Co ₂	96	Ce ₉₈ Ru ₂
22	Ce ₉₀ Al ₁₀	47	Ce ₉₀ Ag ₁₀	72	Ce ₉₀ Co ₁₀	97	Ce ₉₀ Ru ₁₀
23	Ce ₉₈ Ga ₂	48	Ce ₉₈ Mn ₂	73	Ce ₉₈ Dy ₂	98	Ce ₉₈ Sn ₂
24	Ce ₉₀ Ga ₁₀	49	Ce ₉₀ Mn ₁₀	74	Ce ₉₀ Dy ₁₀	99	Ce ₉₀ Sn ₁₀
25	Ce ₉₈ In ₂	50	Ce ₉₈ Fe ₂	75	Ce ₉₈ Ho ₂		

5.5.10. Hochdivers dotiertes Mo

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Mo ₉₈ Li ₂	32	Mo ₉₀ Sb ₁₀	63	Mo ₉₀ Mn ₁₀	94	Mo ₉₈ Yb ₂
2	Mo ₉₀ Li ₁₀	33	Mo ₉₈ Bi ₂	64	Mo ₉₈ Fe ₂	95	Mo ₉₀ Yb ₁₀
3	Mo ₉₈ Na ₂	34	Mo ₉₀ Bi ₁₀	65	Mo ₉₀ Fe ₁₀	96	Mo ₉₈ Hf ₂
4	Mo ₉₀ Na ₁₀	35	Mo ₉₈ Te ₂	66	Mo ₉₈ Cu ₂	97	Mo ₉₀ Hf ₁₀
5	Mo ₉₈ K ₂	36	Mo ₉₀ Te ₁₀	67	Mo ₉₀ Cu ₁₀	98	Mo ₉₈ Lu ₂
6	Mo ₉₀ K ₁₀	37	Mo ₉₈ Sc ₂	68	Mo ₉₈ Ag ₂	99	Mo ₉₀ Lu ₁₀
7	Mo ₉₈ Rb ₂	38	Mo ₉₀ Sc ₁₀	69	Mo ₉₀ Ag ₁₀	100	Mo ₉₈ Au ₂
8	Mo ₉₀ Rb ₁₀	39	Mo ₉₈ Y ₂	70	Mo ₉₈ Zn ₂	101	Mo ₉₀ Au ₁₀
9	Mo ₉₈ Cs ₂	40	Mo ₉₀ Y ₁₀	71	Mo ₉₀ Zn ₁₀	102	Mo ₉₈ Se ₂
10	Mo ₉₀ Cs ₁₀	41	Mo ₉₈ La ₂	72	Mo ₉₈ Pr ₂	103	Mo ₉₀ Se ₁₀
11	Mo ₉₈ Mg ₂	42	Mo ₉₀ La ₁₀	73	Mo ₉₀ Pr ₁₀	104	Mo ₉₈ Ni ₂
12	Mo ₉₀ Mg ₁₀	43	Mo ₉₈ Ce ₂	74	Mo ₉₈ Nd ₂	105	Mo ₉₀ Ni ₁₀
13	Mo ₉₈ Ca ₂	44	Mo ₉₀ Ce ₁₀	75	Mo ₉₀ Nd ₁₀	106	Mo ₉₈ Pb ₂
14	Mo ₉₀ Ca ₁₀	45	Mo ₉₈ Ti ₂	76	Mo ₉₈ Sm ₂	107	Mo ₉₀ Pb ₁₀
15	Mo ₉₈ Sr ₂	46	Mo ₉₀ Ti ₁₀	77	Mo ₉₀ Sm ₁₀	108	Mo ₉₈ Ru ₂
16	Mo ₉₀ Sr ₁₀	47	Mo ₉₈ Co ₂	78	Mo ₉₈ Eu ₂	109	Mo ₉₀ Ru ₁₀
17	Mo ₉₈ Ba ₂	48	Mo ₉₀ Co ₁₀	79	Mo ₉₀ Eu ₁₀	110	Mo ₉₈ Ir ₂
18	Mo ₉₀ Ba ₁₀	49	Mo ₁₀₀	80	Mo ₉₈ Gd ₂	111	Mo ₉₀ Ir ₁₀
19	Mo ₉₈ B ₂	50	Mo ₉₈ V ₂	81	Mo ₉₀ Gd ₁₀	112	Mo ₉₈ Cd ₂
20	Mo ₉₀ B ₁₀	51	Mo ₉₀ V ₁₀	82	Mo ₉₈ Tb ₂	113	Mo ₉₀ Cd ₁₀
21	Mo ₉₈ Al ₂	52	Mo ₉₈ Nb ₂	83	Mo ₉₀ Tb ₁₀	114	Mo ₉₈ Rh ₂
22	Mo ₉₀ Al ₁₀	53	Mo ₉₀ Nb ₁₀	84	Mo ₉₈ Dy ₂	115	Mo ₉₀ Rh ₁₀
23	Mo ₉₈ Ga ₂	54	Mo ₉₈ Ta ₂	85	Mo ₉₀ Dy ₁₀	116	Mo ₉₈ Pd ₂
24	Mo ₉₀ Ga ₁₀	55	Mo ₉₀ Ta ₁₀	86	Mo ₉₈ Ho ₂	117	Mo ₉₀ Pd ₁₀
25	Mo ₉₈ In ₂	56	Mo ₉₈ Cr ₂	87	Mo ₉₀ Ho ₁₀	118	Mo ₉₈ Pt ₂
26	Mo ₉₀ In ₁₀	57	Mo ₁₀₀	88	Mo ₉₈ Er ₂	119	Mo ₉₀ Pt ₁₀
27	Mo ₉₈ Ge ₂	58	Mo ₁₀₀	89	Mo ₉₀ Er ₁₀	120	Mo ₉₈ Re ₂
28	Mo ₉₀ Ge ₁₀	59	Mo ₉₀ Mo ₁₀	90	Mo ₉₈ Tm ₂	121	Mo ₉₀ Re ₁₀
29	Mo ₉₈ Sn ₂	60	Mo ₉₈ Zr ₂	91	Mo ₉₀ Tm ₁₀		
30	Mo ₉₀ Sn ₁₀	61	Mo ₉₀ Zr ₁₀	92	Mo ₉₈ Si ₂		
31	Mo ₉₈ Sb ₂	62	Mo ₉₈ Mn ₂	93	Mo ₉₀ Si ₁₀		

5.5.11. Hochdivers dotiertes Sn

Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material	Nr.	Material
1	Sn ₉₈ Li ₂	32	Sn ₉₀ Sb ₁₀	63	Sn ₉₀ Mn ₁₀	94	Sn ₉₈ Yb ₂
2	Sn ₉₀ Li ₁₀	33	Sn ₉₈ Bi ₂	64	Sn ₉₈ Fe ₂	95	Sn ₉₀ Yb ₁₀
3	Sn ₉₈ Na ₂	34	Sn ₉₀ Bi ₁₀	65	Sn ₉₀ Fe ₁₀	96	Sn ₉₈ Hf ₂
4	Sn ₉₀ Na ₁₀	35	Sn ₉₈ Te ₂	66	Sn ₉₈ Cu ₂	97	Sn ₉₀ Hf ₁₀
5	Sn ₉₈ K ₂	36	Sn ₉₀ Te ₁₀	67	Sn ₉₀ Cu ₁₀	98	Sn ₉₈ Lu ₂
6	Sn ₉₀ K ₁₀	37	Sn ₉₈ Sc ₂	68	Sn ₉₈ Ag ₂	99	Sn ₉₀ Lu ₁₀
7	Sn ₉₈ Rb ₂	38	Sn ₉₀ Sc ₁₀	69	Sn ₉₀ Ag ₁₀	100	Sn ₉₈ Au ₂
8	Sn ₉₀ Rb ₁₀	39	Sn ₉₈ Y ₂	70	Sn ₉₈ Zn ₂	101	Sn ₉₀ Au ₁₀
9	Sn ₉₈ Cs ₂	40	Sn ₉₀ Y ₁₀	71	Sn ₉₀ Zn ₁₀	102	Sn ₉₈ Se ₂
10	Sn ₉₀ Cs ₁₀	41	Sn ₉₈ La ₂	72	Sn ₉₈ Pr ₂	103	Sn ₉₀ Se ₁₀
11	Sn ₉₈ Mg ₂	42	Sn ₉₀ La ₁₀	73	Sn ₉₀ Pr ₁₀	104	Sn ₉₈ Ni ₂
12	Sn ₉₀ Mg ₁₀	43	Sn ₉₈ Ce ₂	74	Sn ₉₈ Nd ₂	105	Sn ₉₀ Ni ₁₀
13	Sn ₉₈ Ca ₂	44	Sn ₉₀ Ce ₁₀	75	Sn ₉₀ Nd ₁₀	106	Sn ₉₈ Pb ₂
14	Sn ₉₀ Ca ₁₀	45	Sn ₉₈ Ti ₂	76	Sn ₉₈ Sm ₂	107	Sn ₉₀ Pb ₁₀
15	Sn ₉₈ Sr ₂	46	Sn ₉₀ Ti ₁₀	77	Sn ₉₀ Sm ₁₀	108	Sn ₉₈ Ru ₂
16	Sn ₉₀ Sr ₁₀	47	Sn ₉₈ W ₂	78	Sn ₉₈ Eu ₂	109	Sn ₉₀ Ru ₁₀
17	Sn ₉₈ Ba ₂	48	Sn ₉₀ W ₁₀	79	Sn ₉₀ Eu ₁₀	110	Sn ₉₈ Ir ₂
18	Sn ₉₀ Ba ₁₀	49	Sn ₁₀₀	80	Sn ₉₈ Gd ₂	111	Sn ₉₀ Ir ₁₀
19	Sn ₉₈ B ₂	50	Sn ₉₈ V ₂	81	Sn ₉₀ Gd ₁₀	112	Sn ₉₈ Cd ₂
20	Sn ₉₀ B ₁₀	51	Sn ₉₀ V ₁₀	82	Sn ₉₈ Tb ₂	113	Sn ₉₀ Cd ₁₀
21	Sn ₉₈ Al ₂	52	Sn ₉₈ Nb ₂	83	Sn ₉₀ Tb ₁₀	114	Sn ₉₈ Rh ₂
22	Sn ₉₀ Al ₁₀	53	Sn ₉₀ Nb ₁₀	84	Sn ₉₈ Dy ₂	115	Sn ₉₀ Rh ₁₀
23	Sn ₉₈ Ga ₂	54	Sn ₉₈ Ta ₂	85	Sn ₉₀ Dy ₁₀	116	Sn ₉₈ Pd ₂
24	Sn ₉₀ Ga ₁₀	55	Sn ₉₀ Ta ₁₀	86	Sn ₉₈ Ho ₂	117	Sn ₉₀ Pd ₁₀
25	Sn ₉₈ In ₂	56	Sn ₉₈ Cr ₂	87	Sn ₉₀ Ho ₁₀	118	Sn ₉₈ Pt ₂
26	Sn ₉₀ In ₁₀	57	Sn ₉₀ Cr ₁₀	88	Sn ₉₈ Er ₂	119	Sn ₉₀ Pt ₁₀
27	Sn ₉₈ Ge ₂	58	Sn ₉₈ Mo ₂	89	Sn ₉₀ Er ₁₀	120	Sn ₉₈ Re ₂
28	Sn ₉₀ Ge ₁₀	59	Sn ₉₀ Mo ₁₀	90	Sn ₉₈ Tm ₂	121	Sn ₉₀ Re ₁₀
29	Sn ₉₈ Sn ₂	60	Sn ₉₈ Zr ₂	91	Sn ₉₀ Tm ₁₀		
30	Sn ₉₀ Sn ₁₀	61	Sn ₉₀ Zr ₁₀	92	Sn ₉₈ Si ₂		
31	Sn ₉₈ Sb ₂	62	Sn ₉₈ Mn ₂	93	Sn ₉₀ Si ₁₀		

5.6. Synthetisierte Materialien für die Gasphasendecarboxylierungen

5.6.1. Bibliothek 1: Hochdivers dotiertes Mg und Ca

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	Mg ₉₈ Li ₂	6	3	Mg ₉₈ Ce ₂	9	10	Ca ₉₀ Rb ₁₀	13	3	Ca ₉₈ Nd ₂
1	7	Mg ₉₀ Li ₁₀	6	4	Mg ₉₀ Ce ₁₀	9	11	Ca ₉₈ Cs ₂	13	4	Ca ₉₀ Nd ₁₀
1	8	Mg ₉₈ Na ₂	6	5	Mg ₉₈ Au ₂	9	12	Ca ₉₀ Cs ₁₀	13	5	Ca ₉₈ Sm ₂
1	9	Mg ₉₀ Na ₁₀	6	6	Mg ₉₈ Zn ₂	9	13	Ca ₉₈ Mg ₂	13	6	Ca ₉₀ Sm ₁₀
1	10	Mg ₉₈ K ₂	6	7	Mg ₉₀ Zn ₁₀	9	14	Ca ₉₀ Mg ₁₀	13	7	Ca ₉₈ Eu ₂
1	11	Mg ₉₀ K ₁₀	6	8	Mg ₉₈ Pr ₂	9	15	Ca ₉₈ Ce ₂	13	8	Ca ₉₀ Eu ₁₀
1	12	Mg ₉₈ Rb ₂	6	9	Mg ₉₀ Pr ₁₀	9	16	Ca ₉₀ Ce ₁₀	13	9	Ca ₉₈ Gd ₂
2	5	Mg ₉₀ Rb ₁₀	6	10	Mg ₉₈ Nd ₂	10	1	Ca ₉₈ Sr ₂	13	10	Ca ₉₀ Gd ₁₀
2	6	Mg ₉₈ Cs ₂	6	11	Mg ₉₈ Nd ₁₀	10	2	Ca ₉₀ Sr ₁₀	13	11	Ca ₉₈ Tb ₂
2	7	Mg ₉₀ Cs ₁₀	6	12	Mg ₉₈ Sm ₂	10	3	Ca ₉₈ Ba ₂	13	12	Ca ₉₀ Tb ₁₀
2	8	Mg ₉₈ Ce ₂	6	13	Mg ₉₀ Sm ₁₀	10	4	Ca ₉₀ Ba ₁₀	13	13	Ca ₉₈ Co ₂
2	9	Mg ₉₀ Ce ₁₀	6	14	Mg ₉₈ Eu ₂	10	5	Ca ₉₈ B ₂	13	14	Ca ₉₀ Co ₁₀
2	10	Mg ₉₈ Ca ₂	6	15	Mg ₉₀ Eu ₁₀	10	6	Ca ₉₀ B ₁₀	13	15	Ca ₉₈ Dy ₂
2	11	Mg ₉₀ Ca ₁₀	7	2	Mg ₉₈ Gd ₂	10	7	Ca ₉₈ Al ₂	14	3	Ca ₉₀ Dy ₁₀
2	12	Mg ₉₈ Sr ₂	7	3	Mg ₉₀ Gd ₁₀	10	8	Ca ₉₀ Al ₁₀	14	4	Ca ₉₈ Ho ₂
3	4	Mg ₉₀ Sr ₁₀	7	4	Mg ₉₈ Tb ₂	10	9	Ca ₉₈ Ga ₂	14	5	Ca ₉₀ Ho ₁₀
3	5	Mg ₉₈ Ba ₂	7	5	Mg ₉₀ Tb ₁₀	10	10	Ca ₉₀ Ga ₁₀	14	6	Ca ₉₈ Tm ₂
3	6	Mg ₉₀ Ba ₁₀	7	6	Mg ₉₈ Co ₂	10	11	Ca ₉₈ In ₂	14	7	Ca ₉₀ Tm ₁₀
3	7	Mg ₉₈ B ₂	7	7	Mg ₉₀ Co ₁₀	10	12	Ca ₉₀ In ₁₀	14	8	Ca ₉₈ Yb ₂
3	8	Mg ₉₀ B ₁₀	7	8	Mg ₉₈ Dy ₂	10	13	Ca ₉₈ Si ₂	14	9	Ca ₉₀ Yb ₁₀
3	9	Mg ₉₈ Al ₂	7	9	Mg ₉₀ Dy ₁₀	10	14	Ca ₉₀ Si ₁₀	14	10	Ca ₉₈ Lu ₂
3	10	Mg ₉₀ Al ₁₀	7	10	Mg ₉₈ Ho ₂	10	15	Ca ₉₈ Ge ₂	14	11	Ca ₉₀ Lu ₁₀
3	11	Mg ₉₈ Ga ₂	7	11	Mg ₉₀ Ho ₁₀	10	16	Ca ₉₀ Ge ₁₀	14	12	Ca ₉₈ Er ₂
3	12	Mg ₉₀ Ga ₁₀	7	12	Mg ₉₈ Tm ₂	11	2	Ca ₉₈ Bi ₂	14	13	Ca ₉₀ Er ₁₀
3	13	Mg ₉₈ In ₂	7	13	Mg ₉₀ Tm ₁₀	11	3	Ca ₉₀ Bi ₁₀	14	14	Ca ₉₈ Pd ₂
3	14	Mg ₉₀ In ₁₀	7	14	Mg ₉₈ Yb ₂	11	4	Ca ₉₈ Sc ₂	15	4	Ca ₉₈ Pt ₂
4	3	Mg ₉₈ Si ₂	7	15	Mg ₉₀ Yb ₁₀	11	5	Ca ₉₀ Sc ₁₀	15	5	Ca ₉₈ Te ₂
4	4	Mg ₉₀ Si ₁₀	7	16	Mg ₉₈ Lu ₂	11	6	Ca ₉₈ Y ₂	15	6	Ca ₉₀ Te ₁₀
4	5	Mg ₉₈ Ge ₂	8	1	Mg ₉₀ Lu ₁₀	11	7	Ca ₉₀ Y ₁₀	15	7	Ca ₉₈ Hf ₂
4	6	Mg ₉₀ Ge ₁₀	8	2	Mg ₉₈ Er ₂	11	8	Ca ₉₈ La ₂	15	8	Ca ₉₀ Hf ₁₀
4	7	Mg ₉₈ Bi ₂	8	3	Mg ₉₀ Er ₁₀	11	9	Ca ₉₀ La ₁₀	15	9	Ca ₉₈ Ir ₂
4	8	Mg ₉₀ Bi ₁₀	8	4	Mg ₉₈ Pd ₂	11	10	Ca ₉₈ Cr ₂	15	10	Ca ₉₀ Ir ₁₀
4	9	Mg ₉₈ Sc ₂	8	5	Mg ₉₈ Pt ₂	11	11	Ca ₉₀ Cr ₁₀	15	11	Ca ₉₈ Re ₂
4	10	Mg ₉₀ Sc ₁₀	8	6	Mg ₉₈ Te ₂	11	12	Ca ₉₈ Zr ₂	15	12	Ca ₉₈ Rh ₂
4	11	Mg ₉₈ Y ₂	8	7	Mg ₉₀ Te ₁₀	11	13	Ca ₉₀ Zr ₁₀	15	13	Ca ₉₀ Rh ₁₀
4	12	Mg ₉₀ Y ₁₀	8	8	Mg ₉₈ Hf ₂	11	14	Ca ₁₀₀	15	14	Ca ₉₈ Ru ₂
4	13	Mg ₉₈ La ₂	8	9	Mg ₉₀ Hf ₁₀	11	15	Ca ₉₈ V ₂	16	5	Ca ₉₀ Ru ₁₀
4	14	Mg ₉₀ La ₁₀	8	10	Mg ₉₈ Ir ₂	11	16	Ca ₉₀ V ₁₀	16	6	Ca ₉₈ Sn ₂
5	3	Mg ₉₈ Cr ₂	8	11	Mg ₉₀ Ir ₁₀	12	2	Ca ₉₈ Ag ₂	16	7	leer
5	4	Mg ₉₀ Cr ₁₀	8	12	Mg ₉₈ Re ₂	12	3	Ca ₉₀ Ag ₁₀	16	8	leer
5	5	Mg ₉₈ Zr ₂	8	13	Mg ₉₈ Rh ₂	12	4	Ca ₉₈ Mn ₂	16	9	leer
5	6	Mg ₉₀ Zr ₁₀	8	14	Mg ₉₀ Rh ₁₀	12	5	Ca ₉₀ Mn ₁₀	16	10	leer
5	7	Mg ₁₀₀	8	15	Mg ₉₈ Ru ₂	12	6	Ca ₉₈ Fe ₂	16	11	leer
5	8	Mg ₉₈ V ₂	8	16	Mg ₉₀ Ru ₁₀	12	7	Ca ₉₀ Fe ₁₀	16	12	leer
5	9	Mg ₉₀ V ₁₀	9	2	Mg ₉₈ Sn ₂	12	8	Ca ₉₈ Ni ₂	17	6	leer
5	10	Mg ₉₈ Ag ₂	9	3	Ca ₉₈ Li ₂	12	9	Ca ₉₈ Ce ₂	17	7	leer
5	11	Mg ₉₀ Ag ₁₀	9	4	Ca ₉₀ Li ₁₀	12	10	Ca ₉₀ Ce ₁₀	17	8	leer
5	12	Mg ₉₈ Mn ₂	9	5	Ca ₉₈ Na ₂	12	11	Ca ₉₈ Au ₂	17	9	leer
5	13	Mg ₉₀ Mn ₁₀	9	6	Ca ₉₀ Na ₁₀	12	12	Ca ₉₈ Zn ₂	17	10	leer
5	14	Mg ₉₈ Fe ₂	9	7	Ca ₉₈ K ₂	12	13	Ca ₉₀ Zn ₁₀	17	11	leer
5	15	Mg ₉₀ Fe ₁₀	9	8	Ca ₉₀ K ₁₀	12	14	Ca ₉₈ Pr ₂	17	12	leer
6	2	Mg ₉₈ Ni ₂	9	9	Ca ₉₈ Rb ₂	12	15	Ca ₉₀ Pr ₁₀			

5.6.2. Bibliothek 2: Hochdivers dotiertes Mn

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	leer	6	3	leer	9	10	leer	13	3	leer
1	7	Mn ₉₈ Mg ₂	6	4	leer	9	11	Mn ₉₀ Eu ₁₀	13	4	Mn ₉₈ Re ₂
1	8	leer	6	5	Mn ₉₈ Yb ₂	9	12	Mn ₉₀ Te ₁₀	13	5	leer
1	9	Mn ₉₀ Na ₁₀	6	6	Mn ₉₀ Mg ₁₀	9	13	Mn ₉₈ Bi ₂	13	6	Mn ₉₈ Ge ₂
1	10	leer	6	7	leer	9	14	leer	13	7	Mn ₉₀ Fe ₁₀
1	11	Mn ₉₀ Ag ₁₀	6	8	Mn ₉₀ Gd ₁₀	9	15	leer	13	8	leer
1	12	leer	6	9	leer	9	16	Mn ₉₀ Ho ₁₀	13	9	Mn ₉₀ Zr ₁₀
2	5	Mn ₉₀ Ni ₁₀	6	10	Mn ₉₈ Dy ₂	10	1	Mn ₉₈ V ₂	13	10	leer
2	6	leer	6	11	leer	10	2	leer	13	11	leer
2	7	leer	6	12	leer	10	3	leer	13	12	leer
2	8	leer	6	13	Mn ₉₀ Rh ₁₀	10	4	Mn ₉₀ Sn ₁₀	13	13	leer
2	9	Mn ₉₀ Sc ₁₀	6	14	leer	10	5	Mn ₉₈ Co ₂	13	14	leer
2	10	leer	6	15	Mn ₉₈ Fe ₂	10	6	leer	13	15	Mn ₉₀ Er ₁₀
2	11	leer	7	2	Mn ₉₀ Ba ₁₀	10	7	leer	14	3	leer
2	12	Mn ₉₈ Ga ₂	7	3	leer	10	8	leer	14	4	leer
3	4	leer	7	4	Mn ₉₈ Li ₂	10	9	Mn ₉₈ Ni ₂	14	5	leer
3	5	Mn ₉₈ B ₂	7	5	leer	10	10	leer	14	6	leer
3	6	Mn ₉₈ Si ₂	7	6	leer	10	11	Mn ₉₈ Mn ₂	14	7	Mn ₉₀ Si ₁₀
3	7	leer	7	7	Mn ₉₈ La ₂	10	12	leer	14	8	Mn ₉₀ Sr ₁₀
3	8	Mn ₉₀ B ₁₀	7	8	leer	10	13	Mn ₉₈ Au ₂	14	9	Mn ₉₈ Pr ₂
3	9	leer	7	9	leer	10	14	leer	14	10	leer
3	10	leer	7	10	Mn ₉₈ Na ₂	10	15	Mn ₉₀ Zn ₁₀	14	11	Mn ₉₈ Sr ₂
3	11	Mn ₉₀ Ir ₁₀	7	11	leer	10	16	leer	14	12	Mn ₉₈ In ₂
3	12	Mn ₉₀ In ₁₀	7	12	Mn ₉₀ Ca ₁₀	11	2	Mn ₉₀ Pr ₁₀	14	13	Mn ₉₀ Cs ₁₀
3	13	Mn ₉₀ K ₁₀	7	13	leer	11	3	Mn ₉₈ Cr ₂	14	14	leer
3	14	leer	7	14	Mn ₉₈ Rh ₂	11	4	Mn ₉₀ Al ₁₀	15	4	leer
4	3	Mn ₁₀₀	7	15	leer	11	5	leer	15	5	leer
4	4	leer	7	16	leer	11	6	Mn ₉₀ Sm ₁₀	15	6	Mn ₉₀ Ga ₁₀
4	5	leer	8	1	Mn ₉₀ Rb ₁₀	11	7	Mn ₉₈ Eu ₂	15	7	Mn ₉₈ Ir ₂
4	6	Mn ₉₈ Nd ₂	8	2	leer	11	8	leer	15	8	leer
4	7	Mn ₉₀ Tm ₁₀	8	3	leer	11	9	Mn ₉₈ Gd ₂	15	9	leer
4	8	Mn ₉₀ Bi ₁₀	8	4	Mn ₉₈ Ca ₂	11	10	leer	15	10	leer
4	9	Mn ₉₈ Sn ₂	8	5	leer	11	11	Mn ₉₈ Tb ₂	15	11	leer
4	10	Mn ₉₀ V ₁₀	8	6	leer	11	12	leer	15	12	leer
4	11	leer	8	7	leer	11	13	leer	15	13	leer
4	12	leer	8	8	Mn ₉₀ Li ₁₀	11	14	Mn ₉₀ Co ₁₀	15	14	leer
4	13	Mn ₉₈ Y ₂	8	9	Mn ₉₈ Ru ₂	11	15	leer	16	5	leer
4	14	Mn ₉₀ Hf ₁₀	8	10	leer	11	16	Mn ₉₀ Dy ₁₀	16	6	Mn ₉₀ Tb ₁₀
5	3	leer	8	11	leer	12	2	Mn ₉₈ HO ₂	16	7	leer
5	4	Mn ₉₀ La ₁₀	8	12	Mn ₉₈ Ag ₂	12	3	leer	16	8	Mn ₉₀ Y ₁₀
5	5	Mn ₉₈ Hf ₂	8	13	Mn ₉₈ Zn ₂	12	4	Mn ₉₈ Tm ₂	16	9	Mn ₉₀ Ge ₁₀
5	6	Mn ₉₀ Cr ₁₀	8	14	Mn ₉₈ K ₂	12	5	leer	16	10	leer
5	7	leer	8	15	leer	12	6	leer	16	11	Mn ₉₈ Cs ₂
5	8	leer	8	16	leer	12	7	Mn ₉₀ Yb ₁₀	16	12	Mn ₉₈ Pd ₂
5	9	Mn ₉₈ Sm ₂	9	2	leer	12	8	Mn ₉₈ Al ₂	17	6	Mn ₉₈ Ba ₂
5	10	leer	9	3	Mn ₉₀ Nd ₁₀	12	9	leer	17	7	leer
5	11	leer	9	4	leer	12	10	Mn ₉₈ Er ₂	17	8	leer
5	12	Mn ₉₈ Zr ₂	9	5	leer	12	11	leer	17	9	Mn ₉₀ Mn ₁₀
5	13	leer	9	6	Mn ₉₈ Rb ₂	12	12	Mn ₉₀ Ru ₁₀	17	10	leer
5	14	Mn ₉₈ Sc ₂	9	7	leer	12	13	Mn ₉₈ Pt ₂	17	11	Mn ₉₈ Te ₂
5	15	leer	9	8	Mn ₉₈ Lu ₂	12	14	leer	17	12	leer
6	2	Mn ₉₀ Lu ₁₀	9	9	leer	12	15	leer			

5.6.3. Bibliothek 3: Hochdivers dotiertes Ce und Fe

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	leer	6	3	Zr ₁₀ Fe ₉₀	9	10	leer	13	3	Re ₂ Fe ₉₈
1	7	MgO-Referenz ^[a]	6	4	Hf ₂ Fe ₉₈	9	11	leer	13	4	Fe ₂ Fe ₉₈
1	8	leer	6	5	Hf ₁₀ Fe ₉₀	9	12	leer	13	5	Fe ₁₀ Fe ₉₀
1	9	leer	6	6	V ₂ Fe ₉₈	9	13	leer	13	6	Ru ₂ Fe ₉₈
1	10	leer	6	7	V ₁₀ Fe ₉₀	9	14	leer	13	7	Ru ₁₀ Fe ₉₀
1	11	leer	6	8	leer	9	15	Yb ₂ Ce ₉₈	13	8	Ni ₂ Fe ₉₈
1	12	leer	6	9	leer	9	16	leer	13	9	Ni ₁₀ Fe ₉₀
2	5	Li ₂ Fe ₉₈	6	10	leer	10	1	leer	13	10	Rh ₂ Fe ₉₈
2	6	Li ₁₀ Fe ₉₀	6	11	leer	10	2	leer	13	11	Ir ₂ Fe ₉₈
2	7	Na ₂ Fe ₉₈	6	12	leer	10	3	Ce ₁₀₀	13	12	Pd ₂ Fe ₉₈
2	8	Na ₁₀ Fe ₉₀	6	13	leer	10	4	leer	13	13	Pt ₂ Fe ₉₈
2	9	K ₂ Fe ₉₈	6	14	leer	10	5	leer	13	14	Cu ₂ Fe ₉₈
2	10	K ₁₀ Fe ₉₀	6	15	leer	10	6	leer	13	15	Cu ₁₀ Fe ₉₀
2	11	Rb ₂ Fe ₉₈	7	2	leer	10	7	leer	14	3	Ag ₂ Fe ₉₈
2	12	Rb ₁₀ Fe ₉₀	7	3	leer	10	8	leer	14	4	Ag ₁₀ Fe ₉₀
3	4	Cs ₂ Fe ₉₈	7	4	leer	10	9	leer	14	5	Au ₂ Fe ₉₈
3	5	Cs ₁₀ Fe ₉₀	7	5	leer	10	10	leer	14	6	Zn ₂ Fe ₉₈
3	6	Mg ₂ Fe ₉₈	7	6	leer	10	11	leer	14	7	Zn ₁₀ Fe ₉₀
3	7	Mg ₁₀ Fe ₉₀	7	7	leer	10	12	leer	14	8	Pr ₂ Fe ₉₈
3	8	Ca ₂ Fe ₉₈	7	8	leer	10	13	leer	14	9	Pr ₁₀ Fe ₉₀
3	9	Ca ₁₀ Fe ₉₀	7	9	leer	10	14	Yb ₁₀ Ce ₉₀	14	10	Nd ₂ Fe ₉₈
3	10	Sr ₂ Fe ₉₈	7	10	leer	10	15	leer	14	11	Nd ₁₀ Fe ₉₀
3	11	Sr ₁₀ Fe ₉₀	7	11	leer	10	16	leer	14	12	Sm ₂ Fe ₉₈
3	12	Ba ₂ Fe ₉₈	7	12	leer	11	2	leer	14	13	Sm ₁₀ Fe ₉₀
3	13	Ba ₁₀ Fe ₉₀	7	13	leer	11	3	leer	14	14	Eu ₂ Fe ₉₈
3	14	B ₂ Fe ₉₈	7	14	leer	11	4	leer	15	4	Eu ₁₀ Fe ₉₀
4	3	B ₁₀ Fe ₉₀	7	15	leer	11	5	leer	15	5	Gd ₂ Fe ₉₈
4	4	Al ₂ Fe ₉₈	7	16	leer	11	6	leer	15	6	Gd ₁₀ Fe ₉₀
4	5	Al ₁₀ Fe ₉₀	8	1	leer	11	7	leer	15	7	Tb ₂ Fe ₉₈
4	6	Ga ₂ Fe ₉₈	8	2	leer	11	8	leer	15	8	Tb ₁₀ Fe ₉₀
4	7	Ga ₁₀ Fe ₉₀	8	3	Lu ₂ Ce ₉₈	11	9	leer	15	9	Dy ₂ Fe ₉₈
4	8	In ₂ Fe ₉₈	8	4	leer	11	10	leer	15	10	Dy ₁₀ Fe ₉₀
4	9	In ₁₀ Fe ₉₀	8	5	leer	11	11	leer	15	11	Ho ₂ Fe ₉₈
4	10	Si ₂ Fe ₉₈	8	6	leer	11	12	leer	15	12	Ho ₁₀ Fe ₉₀
4	11	Si ₁₀ Fe ₉₀	8	7	leer	11	13	leer	15	13	Er ₂ Fe ₉₈
4	12	Ge ₂ Fe ₉₈	8	8	leer	11	14	leer	15	14	Er ₁₀ Fe ₉₀
4	13	Ge ₁₀ Fe ₉₀	8	9	MgO-Referenz ^[a]	11	15	leer	16	5	Tm ₂ Fe ₉₈
4	14	Sn ₂ Fe ₉₈	8	10	leer	11	16	leer	16	6	Tm ₁₀ Fe ₉₀
5	3	Sn ₁₀ Fe ₉₀	8	11	leer	12	2	leer	16	7	Yb ₂ Fe ₉₈
5	4	Bi ₂ Fe ₉₈	8	12	leer	12	3	leer	16	8	Yb ₁₀ Fe ₉₀
5	5	Bi ₁₀ Fe ₉₀	8	13	leer	12	4	leer	16	9	Lu ₂ Fe ₉₈
5	6	Te ₂ Fe ₉₈	8	14	Tm ₁₀ Ce ₉₀	12	5	leer	16	10	Lu ₁₀ Fe ₉₀
5	7	Te ₁₀ Fe ₉₀	8	15	leer	12	6	leer	16	11	Co ₁₀₀
5	8	Sc ₂ Fe ₉₈	8	16	leer	12	7	leer	16	12	leer
5	9	Sc ₁₀ Fe ₉₀	9	2	leer	12	8	leer	17	6	leer
5	10	Y ₂ Fe ₉₈	9	3	Lu ₁₀ Ce ₉₀	12	9	leer	17	7	leer
5	11	Y ₁₀ Fe ₉₀	9	4	leer	12	10	Cr ₂ Fe ₉₈	17	8	leer
5	12	La ₂ Fe ₉₈	9	5	leer	12	11	Cr ₁₀ Fe ₉₀	17	9	leer
5	13	La ₁₀ Fe ₉₀	9	6	leer	12	12	Mo ₂ Fe ₉₈	17	10	leer
5	14	Co ₂ Fe ₉₈	9	7	leer	12	13	Mo ₁₀ Fe ₉₀	17	11	Mg ₁₀₀
5	15	Co ₁₀ Fe ₉₀	9	8	leer	12	14	Mn ₂ Fe ₉₈	17	12	leer
6	2	Zr ₂ Fe ₉₈	9	9	leer	12	15	Mn ₁₀ Fe ₉₀			

[a]: Magnesiumoxid (leicht), Lehmann & Voss

5.6.4. Bibliothek 4: Hochdivers dotiertes Ce und Co

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	leer	6	3	V ₂ Co ₉₈	9	10	Ag ₁₀ Co ₉₀	13	3	Hf ₁₀ Ce ₉₀
1	7	Li ₂ Co ₉₈	6	4	V ₁₀ Co ₉₀	9	11	Au ₂ Co ₉₈	13	4	Zr ₂ Ce ₉₈
1	8	Li ₁₀ Co ₉₀	6	5	Nb ₂ Co ₉₈	9	12	Zn ₂ Co ₉₈	13	5	Zr ₁₀ Ce ₉₀
1	9	Na ₂ Co ₉₈	6	6	Nb ₁₀ Co ₉₀	9	13	Zn ₁₀ Co ₉₀	13	6	Sr ₂ Ce ₉₈
1	10	Na ₁₀ Co ₉₀	6	7	Ta ₂ Co ₉₈	9	14	Pr ₂ Co ₉₈	13	7	Sr ₁₀ Ce ₉₀
1	11	K ₂ Co ₉₈	6	8	leer	9	15	Pr ₁₀ Co ₉₀	13	8	Ba ₂ Ce ₉₈
1	12	Ta ₁₀ Co ₉₀	6	9	Cr ₂ Co ₉₈	9	16	Nd ₂ Co ₉₈	13	9	Ba ₁₀ Ce ₉₀
2	5	K ₁₀ Co ₉₀	6	10	Cr ₁₀ Co ₉₀	10	1	Nd ₁₀ Co ₉₀	13	10	B ₂ Ce ₉₈
2	6	Li ₂ Ce ₉₈	6	11	Ca ₁₀ Co ₉₀	10	2	Sm ₂ Co ₉₈	13	11	B ₁₀ Ce ₉₀
2	7	Li ₁₀ Ce ₉₀	6	12	Sr ₂ Co ₉₈	10	3	Sm ₁₀ Co ₉₀	13	12	Al ₂ Ce ₉₈
2	8	Na ₂ Ce ₉₈	6	13	Sr ₁₀ Co ₉₀	10	4	Eu ₂ Co ₉₈	13	13	Al ₁₀ Ce ₉₀
2	9	Na ₁₀ Ce ₉₀	6	14	Ba ₂ Co ₉₈	10	5	Ga ₁₀ Ce ₉₀	13	14	Ga ₂ Ce ₉₈
2	10	K ₂ Ce ₉₈	6	15	Ba ₁₀ Co ₉₀	10	6	Rb ₁₀ Ce ₉₀	13	15	Tm ₁₀ Co ₉₀
2	11	K ₁₀ Ce ₉₀	7	2	B ₂ Co ₉₈	10	7	Cs ₂ Ce ₉₈	14	3	Yb ₂ Co ₉₈
2	12	Rb ₂ Ce ₉₈	7	3	B ₁₀ Co ₉₀	10	8	Cs ₁₀ Ce ₉₀	14	4	Yb ₁₀ Co ₉₀
3	4	Rb ₂ Co ₉₈	7	4	Al ₂ Co ₉₈	10	9	Mg ₂ Ce ₉₈	14	5	Lu ₂ Co ₉₈
3	5	Rb ₁₀ Co ₉₀	7	5	Al ₁₀ Co ₉₀	10	10	Mg ₁₀ Ce ₉₀	14	6	Lu ₁₀ Co ₉₀
3	6	Cs ₂ Co ₉₈	7	6	Ga ₂ Co ₉₈	10	11	Ca ₂ Ce ₉₈	14	7	Co ₁₀₀
3	7	Cs ₁₀ Co ₉₀	7	7	Ru ₁₀ Co ₉₀	10	12	Ca ₁₀ Ce ₉₀	14	8	V ₂ Ce ₉₈
3	8	Mg ₂ Co ₉₈	7	8	Ni ₂ Co ₉₈	10	13	Mo ₂ Co ₉₈	14	9	V ₁₀ Ce ₉₀
3	9	Mg ₁₀ Co ₉₀	7	9	Ni ₁₀ Co ₉₀	10	14	Mo ₁₀ Co ₉₀	14	10	Dy ₂ Ce ₉₈
3	10	Ca ₂ Co ₉₈	7	10	Rh ₂ Co ₉₈	10	15	W ₂ Co ₉₈	14	11	Dy ₁₀ Ce ₉₀
3	11	Mn ₂ Ce ₉₈	7	11	Ir ₂ Co ₉₈	10	16	W ₁₀ Co ₉₀	14	12	Ho ₂ Ce ₉₈
3	12	Mn ₁₀ Ce ₉₀	7	12	Pd ₂ Co ₉₈	11	2	Mn ₂ Co ₉₈	14	13	Ho ₁₀ Ce ₉₀
3	13	Re ₂ Ce ₉₈	7	13	Pt ₂ Co ₉₈	11	3	Mn ₁₀ Co ₉₀	14	14	Cr ₂ Ce ₉₈
3	14	Fe ₂ Ce ₉₈	7	14	Cu ₂ Co ₉₈	11	4	Re ₂ Co ₉₈	15	4	Cr ₁₀ Ce ₉₀
4	3	Fe ₁₀ Ce ₉₀	7	15	Cu ₁₀ Co ₉₀	11	5	Fe ₂ Co ₉₈	15	5	Mo ₂ Ce ₉₈
4	4	Ru ₂ Ce ₉₈	7	16	Ag ₂ Co ₉₈	11	6	Fe ₁₀ Co ₉₀	15	6	Mo ₁₀ Ce ₉₀
4	5	Ru ₁₀ Ce ₉₀	8	1	Sb ₂ Co ₉₈	11	7	Ru ₂ Co ₉₈	15	7	Er ₁₀ Ce ₉₀
4	6	Ni ₂ Ce ₉₈	8	2	Sb ₁₀ Co ₉₀	11	8	In ₂ Ce ₉₈	15	8	Ga ₁₀ Co ₉₀
4	7	Pd ₂ Ce ₉₈	8	3	Bi ₂ Co ₉₈	11	9	In ₁₀ Ce ₉₀	15	9	In ₂ Co ₉₈
4	8	Pt ₂ Ce ₉₈	8	4	Bi ₁₀ Co ₉₀	11	10	Si ₂ Ce ₉₈	15	10	In ₁₀ Co ₉₀
4	9	Cu ₂ Ce ₉₈	8	5	Te ₂ Co ₉₈	11	11	Si ₁₀ Ce ₉₀	15	11	Si ₂ Co ₉₈
4	10	Cu ₁₀ Ce ₉₀	8	6	Te ₁₀ Co ₉₀	11	12	Ge ₂ Ce ₉₈	15	12	Si ₁₀ Co ₉₀
4	11	Ag ₂ Ce ₉₈	8	7	Sc ₂ Co ₉₈	11	13	Ge ₁₀ Ce ₉₀	15	13	Ge ₂ Co ₉₈
4	12	Ag ₁₀ Ce ₉₀	8	8	Sc ₁₀ Co ₉₀	11	14	Sn ₂ Ce ₉₈	15	14	Ge ₁₀ Co ₉₀
4	13	Au ₂ Ce ₉₈	8	9	Y ₂ Co ₉₈	11	15	Sn ₁₀ Ce ₉₀	16	5	Sn ₂ Co ₉₈
4	14	Zn ₂ Ce ₉₈	8	10	Y ₁₀ Co ₉₀	11	16	Y ₂ Ce ₉₈	16	6	Sn ₁₀ Co ₉₀
5	3	Zn ₁₀ Ce ₉₀	8	11	La ₂ Co ₉₈	12	2	Er ₂ Ce ₉₈	16	7	Ni ₁₀ Ce ₉₀
5	4	Pr ₂ Ce ₉₈	8	12	Eu ₁₀ Co ₉₀	12	3	Bi ₂ Ce ₉₈	16	8	Rh ₂ Ce ₉₈
5	5	Pr ₁₀ Ce ₉₀	8	13	Gd ₂ Co ₉₈	12	4	Bi ₁₀ Ce ₉₀	16	9	Ir ₂ Ce ₉₈
5	6	Nd ₂ Ce ₉₈	8	14	Gd ₁₀ Co ₉₀	12	5	Te ₂ Ce ₉₈	16	10	Sm ₂ Ce ₉₈
5	7	Nd ₁₀ Ce ₉₀	8	15	Tb ₂ Co ₉₈	12	6	Te ₁₀ Ce ₉₀	16	11	Sm ₁₀ Ce ₉₀
5	8	La ₁₀ Co ₉₀	8	16	Tb ₁₀ Co ₉₀	12	7	Sc ₂ Ce ₉₈	16	12	Eu ₂ Ce ₉₈
5	9	Ce ₂ Co ₉₈	9	2	Dy ₂ Co ₉₈	12	8	Sc ₁₀ Ce ₉₀	17	6	Eu ₁₀ Ce ₉₀
5	10	Ce ₁₀ Co ₉₀	9	3	Dy ₁₀ Co ₉₀	12	9	leer	17	7	Gd ₂ Ce ₉₈
5	11	Ti ₂ Co ₉₈	9	4	Ho ₂ Co ₉₈	12	10	Y ₁₀ Ce ₉₀	17	8	Gd ₁₀ Ce ₉₀
5	12	Ti ₁₀ Co ₉₀	9	5	Ho ₁₀ Co ₉₀	12	11	La ₂ Ce ₉₈	17	9	Tb ₂ Ce ₉₈
5	13	Zr ₂ Co ₉₈	9	6	Er ₂ Co ₉₈	12	12	La ₁₀ Ce ₉₀	17	10	Tb ₁₀ Ce ₉₀
5	14	Zr ₁₀ Co ₉₀	9	7	Er ₁₀ Co ₉₀	12	13	Co ₂ Ce ₉₈	17	11	Tm ₂ Ce ₉₈
5	15	Hf ₂ Co ₉₈	9	8	Tm ₂ Co ₉₈	12	14	Co ₁₀ Ce ₉₀	17	12	leer
6	2	Hf ₁₀ Co ₉₀	9	9	leer	12	15	Hf ₂ Ce ₉₈			

5.6.5. Bibliothek 5: Hochdivers dotiertes Zr

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	Pt-Referenz ^[a]	6	3	leer	9	10	leer	13	3	Zr ₉₈ W ₂
1	7	Zr ₉₈ Li ₂	6	4	Zr ₉₀ Rb ₁₀	9	11	Zr ₉₀ Ge ₁₀	13	4	Zr ₉₀ B ₁₀
1	8	Zr ₉₈ Y ₂	6	5	Zr ₉₀ Cu ₁₀	9	12	leer	13	5	leer
1	9	Zr ₁₀₀	6	6	leer	9	13	leer	13	6	Zr ₉₈ Rb ₂
1	10	Zr ₉₀ Te ₁₀	6	7	leer	9	14	Zr ₉₀ Dy ₁₀	13	7	leer
1	11	leer	6	8	Zr ₉₈ Ge ₂	9	15	leer	13	8	leer
1	12	Zr ₉₈ Mg ₂	6	9	Zr ₉₀ Er ₁₀	9	16	Zr ₉₀ Co ₁₀	13	9	leer
2	5	Zr ₉₀ Ti ₁₀	6	10	Zr ₉₀ W ₁₀	10	1	Zr ₉₈ Tb ₂	13	10	Zr ₉₀ Tb ₁₀
2	6	Mg ₁₀₀	6	11	leer	10	2	Zr ₉₀ Hf ₁₀	13	11	leer
2	7	leer	6	12	Zr ₉₀ Sc ₁₀	10	3	leer	13	12	leer
2	8	Zr ₉₈ Tm ₂	6	13	leer	10	4	Zr ₉₈ K ₂	13	13	Zr ₉₈ Mn ₂
2	9	leer	6	14	leer	10	5	leer	13	14	leer
2	10	Zr ₉₈ Sn ₂	6	15	leer	10	6	Zr ₉₀ Mn ₁₀	13	15	Zr ₉₀ Sn ₁₀
2	11	Zr ₉₀ Ta ₁₀	7	2	Zr ₉₈ In ₂	10	7	leer	14	3	leer
2	12	leer	7	3	leer	10	8	leer	14	4	Zr ₉₈ Hf ₂
3	4	leer	7	4	Zr ₉₈ Pr ₂	10	9	Zr ₉₈ Cu ₂	14	5	leer
3	5	Zr ₉₈ Bi ₂	7	5	leer	10	10	leer	14	6	Zr ₉₀ Pr ₁₀
3	6	leer	7	6	leer	10	11	leer	14	7	Zr ₉₀ Yb ₁₀
3	7	Zr ₉₈ Ti ₂	7	7	Zr ₉₈ Zn ₂	10	12	Zr ₉₀ Sb ₁₀	14	8	Zr ₉₀ K ₁₀
3	8	leer	7	8	leer	10	13	leer	14	9	leer
3	9	Zr ₉₀ Sr ₁₀	7	9	Zr ₉₈ Yb ₂	10	14	leer	14	10	Zr ₉₈ Co ₂
3	10	leer	7	10	leer	10	15	Zr ₉₀ Ca ₁₀	14	11	Zr ₉₀ Ce ₁₀
3	11	Zr ₉₈ Mo ₂	7	11	Zr ₉₈ Cr ₂	10	16	leer	14	12	leer
3	12	Zr ₉₈ Lu ₂	7	12	leer	11	2	Zr ₉₈ B ₂	14	13	Zr ₉₀ Zn ₁₀
3	13	leer	7	13	Zr ₉₈ Nd ₂	11	3	leer	14	14	leer
3	14	Zr ₉₀ La ₁₀	7	14	leer	11	4	leer	15	4	Zr ₉₅ Ag ₅
4	3	Zr ₉₀ Cs ₁₀	7	15	Zr ₉₈ Eu ₂	11	5	Zr ₉₀ Eu ₁₀	15	5	leer
4	4	leer	7	16	Zr ₉₀ Ga ₁₀	11	6	leer	15	6	leer
4	5	Zr ₉₈ Al ₂	8	1	leer	11	7	Zr ₉₈ V ₂	15	7	Zr ₉₀ Y ₁₀
4	6	leer	8	2	Zr ₉₈ Gd ₂	11	8	leer	15	8	leer
4	7	Zr ₉₈ Er ₂	8	3	leer	11	9	Zr ₉₀ Tm ₁₀	15	9	Zr ₉₀ Fe ₁₀
4	8	leer	8	4	Zr ₉₀ V ₁₀	11	10	leer	15	10	leer
4	9	Zr ₉₈ Sm ₂	8	5	leer	11	11	Zr ₉₀ Sm ₁₀	15	11	Zr ₉₈ Ca ₂
4	10	leer	8	6	Zr ₉₀ Mg ₁₀	11	12	leer	15	12	leer
4	11	leer	8	7	leer	11	13	leer	15	13	Zr ₉₀ Ho ₁₀
4	12	Zr ₉₀ Ba ₁₀	8	8	Mg ₁₀₀	11	14	Zr ₉₀ Nb ₁₀	15	14	Zr ₉₀ Al ₁₀
4	13	Zr ₉₈ Lu ₂	8	9	Pt-Referenz ^[a]	11	15	leer	16	5	Zr ₉₈ Ba ₂
4	14	leer	8	10	Zr ₉₀ Gd ₁₀	11	16	leer	16	6	leer
5	3	leer	8	11	leer	12	2	leer	16	7	leer
5	4	leer	8	12	Zr ₉₀ Si ₁₀	12	3	leer	16	8	Zr ₉₀ Bi ₁₀
5	5	Zr ₉₈ Dy ₂	8	13	Zr ₉₈ Na ₂	12	4	Zr ₉₈ Ce ₂	16	9	Zr ₉₈ Ga ₂
5	6	leer	8	14	Zr ₉₈ Ta ₂	12	5	leer	16	10	leer
5	7	Zr ₉₈ Sb ₂	8	15	leer	12	6	leer	16	11	leer
5	8	leer	8	16	leer	12	7	Zr ₉₈ La ₂	16	12	Zr ₉₈ Te ₂
5	9	leer	9	2	leer	12	8	leer	17	6	leer
5	10	leer	9	3	Zr ₉₀ In ₁₀	12	9	Zr ₉₈ Sc ₂	17	7	Zr ₉₈ Fe ₂
5	11	Zr ₉₀ Na ₁₀	9	4	leer	12	10	leer	17	8	leer
5	12	leer	9	5	Zr ₉₀ Nd ₁₀	12	11	Zr ₉₈ Nb ₂	17	9	leer
5	13	leer	9	6	leer	12	12	Zr ₉₀ Li ₁₀	17	10	Zr ₉₈ Ho ₂
5	14	Zr ₉₀ Cr ₁₀	9	7	leer	12	13	Zr ₉₈ Si ₂	17	11	Mg ₁₀₀
5	15	Zr ₉₈ Sr ₂	9	8	Zr ₉₈ Cs ₂	12	14	Zr ₉₈ Ag ₂	17	12	leer
6	2	Zr ₉₀ Mo ₁₀	9	9	leer	12	15	leer			

[a]: 5 % Pt auf Al₂O₃, STREM

5.6.6. Bibliothek 6: Binäre Mischoxide

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	leer	6	3	Ce ₁₀ Cu ₉₀	9	10	Ce ₂ Fe ₉₈	13	3	Ce ₇₅ Cu ₂₅
1	7	Ni ₂₅ Co ₇₅	6	4	Cr ₉₀ Co ₁₀	9	11	Ce ₉₈ Cu ₂	13	4	Ni ₅₀ Co ₅₀
1	8	La ₇₅ Co ₂₅	6	5	Mn ₇₅ Cr ₂₅	9	12	Mn ₂ Fe ₉₈	13	5	Mn ₅₀ Ag ₅₀
1	9	Ni ₂₅ Mn ₇₅	6	6	Ce ₉₈ Mn ₂	9	13	Mn ₉₈ Cu ₂	13	6	Cr ₂ Co ₉₈
1	10	Ni ₁₀ Mn ₉₀	6	7	Ni ₁₀ La ₉₀	9	14	Ce ₂₅ Cu ₇₅	13	7	Ni ₁₀ Co ₉₀
1	11	La ₅₀ Mn ₅₀	6	8	Cr ₉₀ Fe ₁₀	9	15	La ₅₀ Ce ₅₀	13	8	La ₂ Co ₉₈
1	12	Ni ₉₈ La ₂	6	9	Mn ₅₀ Cu ₅₀	9	16	Ni ₉₀ Cr ₁₀	13	9	La ₉₈ Fe ₂
2	5	Ni ₇₅ Cr ₂₅	6	10	Cr ₉₈ Co ₂	10	1	Ce ₂₅ Co ₇₅	13	10	Mn ₂ Cu ₉₈
2	6	La ₇₅ Cr ₂₅	6	11	Mn ₁₀ Cu ₉₀	10	2	Cr ₉₈ Fe ₂	13	11	Mn ₉₈ Ag ₂
2	7	Ce ₂₅ Mn ₇₅	6	12	Ce ₂ Cu ₉₈	10	3	La ₅₀ Co ₅₀	13	12	Cr ₂₅ Fe ₇₅
2	8	La ₂ Ag ₉₈	6	13	Ce ₉₈ Ag ₂	10	4	Cr ₇₅ Fe ₂₅	13	13	Mn ₅₀ Fe ₅₀
2	9	La ₂₅ Mn ₇₅	6	14	Ni ₇₅ La ₂₅	10	5	La ₂ Cu ₉₈	13	14	Ni ₂₅ Ag ₇₅
2	10	Ce ₁₀ Cr ₉₀	6	15	Ce ₅₀ Ag ₅₀	10	6	La ₉₈ Ag ₂	13	15	Ni ₉₈ Ce ₂
2	11	Ni ₉₀ Ce ₁₀	7	2	La ₅₀ Ag ₅₀	10	7	La ₉₈ Mn ₂	14	3	Ce ₉₀ Ag ₁₀
2	12	Ni ₅₀ Ag ₅₀	7	3	Ce ₅₀ Cr ₅₀	10	8	La ₁₀ Fe ₉₀	14	4	La ₂₅ Cr ₇₅
3	4	Ni ₁₀ Ag ₉₀	7	4	Ce ₂ Ag ₉₈	10	9	Mn ₇₅ Co ₂₅	14	5	Mn ₇₅ Fe ₂₅
3	5	Ni ₂₅ Cr ₇₅	7	5	Ni ₁₀ Ce ₉₀	10	10	La ₇₅ Cu ₂₅	14	6	Ce ₅₀ Co ₅₀
3	6	Ni ₇₅ Ce ₂₅	7	6	Mn ₉₈ Cr ₂	10	11	Ce ₇₅ Cr ₂₅	14	7	Ni ₇₅ Fe ₂₅
3	7	La ₁₀ Co ₉₀	7	7	Mn ₇₅ Ag ₂₅	10	12	Ce ₂₅ Ag ₇₅	14	8	Ni ₅₀ Ce ₅₀
3	8	Ce ₅₀ Fe ₅₀	7	8	La ₂ Fe ₉₈	10	13	Ni ₂ Co ₉₈	14	9	Mn ₇₅ Cu ₂₅
3	9	La ₁₀ Cu ₉₀	7	9	La ₉₈ Cu ₂	10	14	Ni ₉₈ Fe ₂	14	10	La ₁₀ Ag ₉₀
3	10	Ni ₂ Fe ₉₈	7	10	Mn ₂₅ Cr ₇₅	10	15	Ce ₉₀ Mn ₁₀	14	11	Ce ₂₅ Cr ₇₅
3	11	Ni ₉₈ Cu ₂	7	11	Ni ₇₅ Cu ₂₅	10	16	Ce ₉₀ Cr ₁₀	14	12	Mn ₅₀ Co ₅₀
3	12	La ₅₀ Fe ₅₀	7	12	La ₁₀ Cr ₉₀	11	2	Mn ₁₀ Fe ₉₀	14	13	Ce ₉₀ Fe ₁₀
3	13	La ₉₀ Ce ₁₀	7	13	Mn ₉₀ Fe ₁₀	11	3	Mn ₁₀ Co ₉₀	14	14	Ni ₂₅ Fe ₇₅
3	14	Ni ₉₈ Mn ₂	7	14	Ce ₅₀ Cu ₅₀	11	4	Cr ₉₀ Cu ₁₀	15	4	Ni ₇₅ Ag ₂₅
4	3	La ₇₅ Ag ₂₅	7	15	Ni ₅₀ Cu ₅₀	11	5	Ce ₂ Co ₉₈	15	5	Ni ₂₅ Cu ₇₅
4	4	Ce ₇₅ Fe ₂₅	7	16	Ni ₂₅ Ce ₇₅	11	6	Ce ₉₈ Fe ₂	15	6	Ni ₁₀ Cr ₉₀
4	5	La ₉₀ Cu ₁₀	8	1	La ₂ Ce ₉₈	11	7	La ₇₅ Ce ₂₅	15	7	Ni ₂ Cu ₉₈
4	6	Ce ₂ Mn ₉₈	8	2	Mn ₁₀₀	11	8	Mn ₂ Cr ₉₈	15	8	Ni ₉₈ Ag ₂
4	7	Ce ₉₈ Cr ₂	8	3	Mn ₂ Co ₉₈	11	9	Mn ₉₈ Co ₂	15	9	Ni ₉₀ La ₁₀
4	8	La ₂₅ Cu ₇₅	8	4	Mn ₉₈ Fe ₂	11	10	La ₉₈ Cr ₂	15	10	La ₉₈ Ce ₂
4	9	Mn ₉₀ Co ₁₀	8	5	Cr ₉₈ Cu ₂	11	11	leer	15	11	Mn ₉₀ Cr ₁₀
4	10	Ce ₉₀ Co ₁₀	8	6	Ni ₂ Ce ₉₈	11	12	Cr ₁₀ Fe ₉₀	15	12	La ₅₀ Cr ₅₀
4	11	Mn ₁₀ Cr ₉₀	8	7	La ₇₅ Fe ₂₅	11	13	Ni ₇₅ Co ₂₅	15	13	leer
4	12	Ce ₅₀ Mn ₅₀	8	8	Mn ₂₅ Fe ₇₅	11	14	Cr ₂ Fe ₉₈	15	14	La ₉₀ Co ₁₀
4	13	Ni ₁₀ Cu ₉₀	8	9	Mn ₂ Ag ₉₈	11	15	Cr ₁₀ Co ₉₀	16	5	La ₁₀ Ce ₉₀
4	14	Ce ₁₀ Fe ₉₀	8	10	Ni ₉₀ Fe ₁₀	11	16	Ni ₅₀ Cr ₅₀	16	6	Ce ₇₅ Mn ₂₅
5	3	La ₂₅ Ag ₇₅	8	11	Ni ₂ Cr ₉₈	12	2	Cr ₅₀ Co ₅₀	16	7	La ₂₅ Fe ₇₅
5	4	Mn ₂₅ Co ₇₅	8	12	Mn ₂₅ Ag ₇₅	12	3	La ₉₀ Ag ₁₀	16	8	La ₂₅ Co ₇₅
5	5	Ni ₇₅ Mn ₂₅	8	13	La ₉₀ Mn ₁₀	12	4	Cr ₅₀ Fe ₅₀	16	9	La ₇₅ Mn ₂₅
5	6	Mn ₉₀ Cu ₁₀	8	14	Ce ₂ Cr ₉₈	12	5	La ₁₀₀	16	10	Ni ₅₀ Mn ₅₀
5	7	Ce ₇₅ Co ₂₅	8	15	Ce ₉₈ Co ₂	12	6	Mn ₂₅ Cu ₇₅	16	11	Ce ₁₀ Mn ₉₀
5	8	leer	8	16	Ce ₇₅ Ag ₂₅	12	7	Ce ₁₀₀	16	12	La ₅₀ Cu ₅₀
5	9	La ₉₀ Cr ₁₀	9	2	La ₁₀ Mn ₉₀	12	8	Mn ₅₀ Cr ₅₀	17	6	Ni ₂ Ag ₉₈
5	10	Ce ₁₀ Co ₉₀	9	3	Cr ₇₅ Co ₂₅	12	9	La ₂ Mn ₉₈	17	7	Ni ₁₀₀
5	11	La ₂₅ Ce ₇₅	9	4	Mn ₉₀ Ag ₁₀	12	10	Ce ₁₀ Ag ₉₀	17	8	Ni ₂ Mn ₉₈
5	12	La ₂ Cr ₉₈	9	5	Ni ₂₅ La ₇₅	12	11	Cr ₂₅ Co ₇₅	17	9	Ni ₉₈ Cr ₂
5	13	La ₉₈ Co ₂	9	6	Ni ₁₀ Fe ₉₀	12	12	Ni ₅₀ La ₅₀	17	10	Ni ₉₀ Cu ₁₀
5	14	Ni ₂ La ₉₈	9	7	Ni ₉₀ Co ₁₀	12	13	Ni ₅₀ Fe ₅₀	17	11	Ni ₉₈ Co ₂
5	15	Ni ₉₀ Ag ₁₀	9	8	Mn ₁₀ Ag ₉₀	12	14	Ni ₉₀ Mn ₁₀	17	12	La ₉₀ Fe ₁₀
6	2	Ce ₂₅ Fe ₇₅	9	9	leer	12	15	Ce ₉₀ Cu ₁₀			

5.6.7. Bibliothek 7: Composition Spreads von Mg mit Dy und Gd,
sowie von Mn mit Eu und Sm

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	Mg ₉₉ Dy ₁	6	3	Mg ₉₇ Gd ₃	9	10	Mn ₉₅ Sm ₅	13	3	Mn ₉₃ Eu ₇
1	7	Mg ₉₈ Dy ₂	6	4	Mg ₉₆ Gd ₄	9	11	Mn ₉₄ Sm ₆	13	4	Mn ₉₂ Eu ₈
1	8	Mg ₉₇ Dy ₃	6	5	Mg ₉₅ Gd ₅	9	12	Mn ₉₃ Sm ₇	13	5	Mn ₉₁ Eu ₉
1	9	Mg ₉₆ Dy ₄	6	6	Mg ₉₄ Gd ₆	9	13	Mn ₉₂ Sm ₈	13	6	Mn ₉₀ Eu ₁₀
1	10	Mg ₉₅ Dy ₅	6	7	Mg ₉₃ Gd ₇	9	14	Mn ₉₁ Sm ₉	13	7	Mn ₈₉ Eu ₁₁
1	11	Mg ₉₄ Dy ₆	6	8	Mg ₉₂ Gd ₈	9	15	Mn ₉₀ Sm ₁₀	13	8	Mn ₈₈ Eu ₁₂
1	12	Mg ₉₃ Dy ₇	6	9	Mg ₉₁ Gd ₉	9	16	Mn ₈₉ Sm ₁₁	13	9	Mn ₈₇ Eu ₁₃
2	5	Mg ₉₂ Dy ₈	6	10	Mg ₉₀ Gd ₁₀	10	1	Mn ₈₈ Sm ₁₂	13	10	Mn ₈₆ Eu ₁₄
2	6	Mg ₉₁ Dy ₉	6	11	Mg ₈₉ Gd ₁₁	10	2	Mn ₈₇ Sm ₁₃	13	11	Mn ₈₅ Eu ₁₅
2	7	Mg ₉₀ Dy ₁₀	6	12	Mg ₈₈ Gd ₁₂	10	3	Mn ₈₆ Sm ₁₄	13	12	Mn ₈₄ Eu ₁₆
2	8	Mg ₈₉ Dy ₁₁	6	13	Mg ₈₇ Gd ₁₃	10	4	Mn ₈₅ Sm ₁₅	13	13	Mn ₈₃ Eu ₁₇
2	9	Mg ₈₈ Dy ₁₂	6	14	Mg ₈₆ Gd ₁₄	10	5	Mn ₈₄ Sm ₁₆	13	14	Mn ₈₂ Eu ₁₈
2	10	Mg ₈₇ Dy ₁₃	6	15	Mg ₈₅ Gd ₁₅	10	6	Mn ₈₃ Sm ₁₇	13	15	Mn ₈₁ Eu ₁₉
2	11	Mg ₈₆ Dy ₁₄	7	2	Mg ₈₄ Gd ₁₆	10	7	Mn ₈₂ Sm ₁₈	14	3	Mn ₈₀ Eu ₂₀
2	12	Mg ₈₅ Dy ₁₅	7	3	Mg ₈₃ Gd ₁₇	10	8	Mn ₈₁ Sm ₁₉	14	4	Mn ₇₉ Eu ₂₁
3	4	Mg ₈₄ Dy ₁₆	7	4	Mg ₈₂ Gd ₁₈	10	9	Mn ₈₀ Sm ₂₀	14	5	Mn ₇₈ Eu ₂₂
3	5	Mg ₈₃ Dy ₁₇	7	5	Mg ₈₁ Gd ₁₉	10	10	Mn ₇₉ Sm ₂₁	14	6	Mn ₇₇ Eu ₂₃
3	6	Mg ₈₂ Dy ₁₈	7	6	Mg ₈₀ Gd ₂₀	10	11	Mn ₇₈ Sm ₂₂	14	7	Mn ₇₆ Eu ₂₄
3	7	Mg ₈₁ Dy ₁₉	7	7	Mg ₇₉ Gd ₂₁	10	12	Mn ₇₇ Sm ₂₃	14	8	Mn ₇₅ Eu ₂₅
3	8	Mg ₈₀ Dy ₂₀	7	8	Mg ₇₈ Gd ₂₂	10	13	Mn ₇₆ Sm ₂₄	14	9	leer
3	9	Mg ₇₉ Dy ₂₁	7	9	Mg ₇₇ Gd ₂₃	10	14	Mn ₇₅ Sm ₂₅	14	10	leer
3	10	Mg ₇₈ Dy ₂₂	7	10	Mg ₇₆ Gd ₂₄	10	15	Mn ₇₄ Sm ₂₆	14	11	leer
3	11	Mg ₇₇ Dy ₂₃	7	11	Mg ₇₅ Gd ₂₅	10	16	Mn ₇₃ Sm ₂₇	14	12	leer
3	12	Mg ₇₆ Dy ₂₄	7	12	Mg ₇₄ Gd ₂₆	11	2	Mn ₇₂ Sm ₂₈	14	13	leer
3	13	Mg ₇₅ Dy ₂₅	7	13	Mg ₇₃ Gd ₂₇	11	3	Mn ₇₁ Sm ₂₉	14	14	leer
3	14	Mg ₇₄ Dy ₂₆	7	14	Mg ₇₂ Gd ₂₈	11	4	Mn ₇₀ Sm ₃₀	15	4	leer
4	3	Mg ₇₃ Dy ₂₇	7	15	Mg ₇₁ Gd ₂₉	11	5	Mn ₆₉ Sm ₃₁	15	5	leer
4	4	Mg ₇₂ Dy ₂₈	7	16	Mg ₇₀ Gd ₃₀	11	6	Mn ₆₈ Sm ₃₂	15	6	leer
4	5	Mg ₇₁ Dy ₂₉	8	1	Mg ₆₉ Gd ₃₁	11	7	Mn ₆₇ Sm ₃₃	15	7	leer
4	6	Mg ₇₀ Dy ₃₀	8	2	Mg ₆₈ Gd ₃₂	11	8	Mn ₆₆ Sm ₃₄	15	8	leer
4	7	Mg ₆₉ Dy ₃₁	8	3	Mg ₆₇ Gd ₃₃	11	9	Mn ₆₅ Sm ₃₅	15	9	leer
4	8	Mg ₆₈ Dy ₃₂	8	4	Mg ₆₆ Gd ₃₄	11	10	Mn ₆₄ Sm ₃₆	15	10	leer
4	9	Mg ₆₇ Dy ₃₃	8	5	Mg ₆₅ Gd ₃₅	11	11	Mn ₆₃ Sm ₃₇	15	11	leer
4	10	Mg ₆₆ Dy ₃₄	8	6	Mg ₆₄ Gd ₃₆	11	12	Mn ₆₂ Sm ₃₈	15	12	leer
4	11	Mg ₆₅ Dy ₃₅	8	7	Mg ₆₃ Gd ₃₇	11	13	Mn ₆₁ Sm ₃₉	15	13	leer
4	12	Mg ₆₄ Dy ₃₆	8	8	Mg ₆₂ Gd ₃₈	11	14	Mn ₆₀ Sm ₄₀	15	14	leer
4	13	Mg ₆₃ Dy ₃₇	8	9	Mg ₆₁ Gd ₃₉	11	15	Mn ₅₉ Sm ₄₁	16	5	leer
4	14	Mg ₆₂ Dy ₃₈	8	10	Mg ₆₀ Gd ₄₀	11	16	Mn ₅₈ Sm ₄₂	16	6	leer
5	3	Mg ₆₁ Dy ₃₉	8	11	Mg ₅₉ Gd ₄₁	12	2	Mn ₅₇ Sm ₄₃	16	7	leer
5	4	Mg ₆₀ Dy ₄₀	8	12	Mg ₅₈ Gd ₄₂	12	3	Mn ₅₆ Sm ₄₄	16	8	leer
5	5	Mg ₅₉ Dy ₄₁	8	13	Mg ₅₇ Gd ₄₃	12	4	Mn ₅₅ Sm ₄₅	16	9	leer
5	6	Mg ₅₈ Dy ₄₂	8	14	Mg ₅₆ Gd ₄₄	12	5	Mn ₅₄ Sm ₄₆	16	10	leer
5	7	Mg ₅₇ Dy ₄₃	8	15	Mg ₅₅ Gd ₄₅	12	6	Mn ₅₃ Sm ₄₇	16	11	leer
5	8	Mg ₅₆ Dy ₄₄	8	16	Mg ₅₄ Gd ₄₆	12	7	Mn ₅₂ Sm ₄₈	16	12	leer
5	9	Mg ₅₅ Dy ₄₅	9	2	Mg ₅₃ Gd ₄₇	12	8	Mn ₅₁ Sm ₄₉	17	6	leer
5	10	Mg ₅₄ Dy ₄₆	9	3	Mg ₅₂ Gd ₄₈	12	9	Mn ₅₀ Sm ₅₀	17	7	leer
5	11	Mg ₅₃ Dy ₄₇	9	4	Mg ₅₁ Gd ₄₉	12	10	Mn ₉₉ Eu ₁	17	8	leer
5	12	Mg ₅₂ Dy ₄₈	9	5	Mg ₅₀ Gd ₅₀	12	11	Mn ₉₈ Eu ₂	17	9	leer
5	13	Mg ₅₁ Dy ₄₉	9	6	Mn ₉₉ Sm ₁	12	12	Mn ₉₇ Eu ₃	17	10	leer
5	14	Mg ₅₀ Dy ₅₀	9	7	Mn ₉₈ Sm ₂	12	13	Mn ₉₆ Eu ₄	17	11	leer
5	15	Mg ₉₉ Gd ₁	9	8	Mn ₉₇ Sm ₃	12	14	Mn ₉₅ Eu ₅	17	12	leer
6	2	Mg ₉₈ Gd ₂	9	9	Mn ₉₆ Sm ₄	12	15	Mn ₉₄ Eu ₆			

5.6.8. Bibliothek 8: Hochdiverse Dotierung von Mn₈₈Sm₁₂
und Composition Spread von CoSmRu

x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material	x	y	Material
1	6	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Li ₂	6	3	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Cu ₁₀	9	10	Mn ₉₆ Sm ₃ Ru ₁	13	3	Mn ₉₃ Sm ₂ Ru ₅
1	7	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Li ₁₀	6	4	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Au ₂	9	11	Mn ₉₅ Sm ₄ Ru ₁	13	4	Mn ₉₂ Sm ₃ Ru ₅
1	8	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Na ₂	6	5	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Zn ₂	9	12	Mn ₉₄ Sm ₅ Ru ₁	13	5	Mn ₉₁ Sm ₄ Ru ₅
1	9	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Na ₁₀	6	6	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Zn ₁₀	9	13	Mn ₉₃ Sm ₆ Ru ₁	13	6	Mn ₉₀ Sm ₅ Ru ₅
1	10	Mn ₈₆ Sm ₁₂ K ₂	6	7	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Pr ₂	9	14	Mn ₉₂ Sm ₇ Ru ₁	13	7	Mn ₈₉ Sm ₆ Ru ₅
1	11	Mn ₇₈ Sm ₁₂ K ₁₀	6	8	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Pr ₁₀	9	15	Mn ₉₁ Sm ₈ Ru ₁	13	8	Mn ₈₈ Sm ₇ Ru ₅
1	12	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Rb ₂	6	9	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Nd ₂	9	16	Mn ₉₀ Sm ₉ Ru ₁	13	9	Mn ₈₇ Sm ₈ Ru ₅
2	5	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Rb ₁₀	6	10	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Nd ₁₀	10	1	Mn ₈₉ Sm ₁₀ Ru ₁	13	10	Mn ₈₆ Sm ₉ Ru ₅
2	6	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Cs ₂	6	11	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Eu ₂	10	2	Mn ₈₈ Sm ₁₁ Ru ₁	13	11	Mn ₈₅ Sm ₁₀ Ru ₅
2	7	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Cs ₁₀	6	12	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Eu ₁₀	10	3	Mn ₈₇ Sm ₁₂ Ru ₁	13	12	Mn ₉₉ Sm ₁
2	8	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Mg ₂	6	13	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Gd ₂	10	4	Mn ₈₆ Sm ₁₃ Ru ₁	13	13	Mn ₉₉ Sm ₁
2	9	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Mg ₁₀	6	14	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Gd ₁₀	10	5	Mn ₈₅ Sm ₁₄ Ru ₁	13	14	Mn ₉₇ Sm ₃
2	10	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ca ₂	6	15	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Tb ₂	10	6	Mn ₉₈ Ru ₂	13	15	Mn ₉₆ Sm ₄
2	11	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ca ₁₀	7	2	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Tb ₁₀	10	7	Mn ₉₇ Sm ₁ Ru ₂	14	3	Mn ₉₅ Sm ₅
2	12	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Sr ₂	7	3	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Co ₂	10	8	Mn ₉₆ Sm ₂ Ru ₂	14	4	Mn ₉₄ Sm ₆
3	4	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Sr ₁₀	7	4	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Co ₁₀	10	9	Mn ₉₅ Sm ₃ Ru ₂	14	5	Mn ₉₃ Sm ₇
3	5	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ba ₂	7	5	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Dy ₂	10	10	Mn ₉₄ Sm ₄ Ru ₂	14	6	Mn ₉₂ Sm ₈
3	6	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ba ₁₀	7	6	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Dy ₁₀	10	11	Mn ₉₃ Sm ₅ Ru ₂	14	7	Mn ₉₁ Sm ₉
3	7	Mn ₈₆ Sm ₁₂ B ₂	7	7	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ho ₂	10	12	Mn ₉₂ Sm ₆ Ru ₂	14	8	Mn ₉₀ Sm ₁₀
3	8	Mn ₇₈ Sm ₁₂ B ₁₀	7	8	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ho ₁₀	10	13	Mn ₉₁ Sm ₇ Ru ₂	14	9	Mn ₈₉ Sm ₁₁
3	9	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Al ₂	7	9	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Tm ₂	10	14	Mn ₉₀ Sm ₈ Ru ₂	14	10	Mn ₈₈ Sm ₁₂
3	10	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Al ₁₀	7	10	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Tm ₁₀	10	15	Mn ₈₉ Sm ₉ Ru ₂	14	11	Mn ₈₇ Sm ₁₃
3	11	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ga ₂	7	11	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Yb ₂	10	16	Mn ₈₈ Sm ₁₀ Ru ₂	14	12	Mn ₈₆ Sm ₁₄
3	12	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ga ₁₀	7	12	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Yb ₁₀	11	2	Mn ₈₇ Sm ₁₁ Ru ₂	14	13	Mn ₈₅ Sm ₁₅
3	13	Mn ₈₆ Sm ₁₂ In ₂	7	13	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Lu ₂	11	3	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ru ₂	14	14	leer
3	14	Mn ₇₈ Sm ₁₂ In ₁₀	7	14	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Lu ₁₀	11	4	Mn ₈₅ Sm ₁₃ Ru ₂	15	4	leer
4	3	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Si ₂	7	15	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Te ₂	11	5	Mn ₉₇ Ru ₃	15	5	leer
4	4	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Si ₁₀	7	16	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Te ₁₀	11	6	Mn ₉₆ Sm ₁ Ru ₃	15	6	leer
4	5	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ge ₂	8	1	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Hf ₂	11	7	Mn ₉₅ Sm ₂ Ru ₃	15	7	leer
4	6	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ge ₁₀	8	2	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Hf ₁₀	11	8	Mn ₉₄ Sm ₃ Ru ₃	15	8	leer
4	7	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Bi ₂	8	3	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ir ₂	11	9	Mn ₉₃ Sm ₄ Ru ₃	15	9	leer
4	8	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Bi ₁₀	8	4	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ir ₁₀	11	10	Mn ₉₂ Sm ₅ Ru ₃	15	10	leer
4	9	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Sc ₂	8	5	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Re ₂	11	11	Mn ₉₁ Sm ₆ Ru ₃	15	11	leer
4	10	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Sc ₁₀	8	6	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Rh ₂	11	12	Mn ₉₀ Sm ₇ Ru ₃	15	12	leer
4	11	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Y ₂	8	7	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Rh ₁₀	11	13	Mn ₈₉ Sm ₈ Ru ₃	15	13	leer
4	12	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Y ₁₀	8	8	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ru ₂	11	14	Mn ₈₈ Sm ₉ Ru ₃	15	14	leer
4	13	Mn ₈₆ Sm ₁₂ La ₂	8	9	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ru ₁₀	11	15	Mn ₈₇ Sm ₁₀ Ru ₃	16	5	leer
4	14	Mn ₇₈ Sm ₁₂ La ₁₀	8	10	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Sn ₂	11	16	Mn ₈₆ Sm ₁₁ Ru ₃	16	6	leer
5	3	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Cr ₂	8	11	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Sn ₁₀	12	2	Mn ₈₅ Sm ₁₂ Ru ₃	16	7	leer
5	4	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Cr ₁₀	8	12	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Cu ₁₀	12	3	Mn ₉₆ Ru ₄	16	8	leer
5	5	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Zr ₂	8	13	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Au ₂	12	4	Mn ₉₅ Sm ₁ Ru ₄	16	9	leer
5	6	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Zr ₁₀	8	14	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Zn ₂	12	5	Mn ₉₄ Sm ₂ Ru ₄	16	10	leer
5	7	Mn ₈₈ Sm ₁₂	8	15	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Zn ₁₀	12	6	Mn ₉₃ Sm ₃ Ru ₄	16	11	leer
5	8	Mn ₈₆ Sm ₁₂ V ₂	8	16	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Pr ₂	12	7	Mn ₉₂ Sm ₄ Ru ₄	16	12	leer
5	9	Mn ₇₈ Sm ₁₂ V ₁₀	9	2	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Pr ₁₀	12	8	Mn ₉₁ Sm ₅ Ru ₄	17	6	leer
5	10	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ag ₂	9	3	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Nd ₂	12	9	Mn ₉₀ Sm ₆ Ru ₄	17	7	leer
5	11	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ag ₁₀	9	4	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Nd ₁₀	12	10	Mn ₈₉ Sm ₇ Ru ₄	17	8	leer
5	12	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Fe ₂	9	5	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Eu ₂	12	11	Mn ₈₈ Sm ₈ Ru ₄	17	9	leer
5	13	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Fe ₁₀	9	6	Mn ₁₀₀	12	12	Mn ₈₇ Sm ₉ Ru ₄	17	10	leer
5	14	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Ni ₂	9	7	Mn ₉₉ Ru ₁	12	13	Mn ₈₆ Sm ₁₀ Ru ₄	17	11	leer
5	15	Mn ₇₈ Sm ₁₂ Ni ₁₀	9	8	Mn ₉₈ Sm ₁ Ru ₁	12	14	Mn ₈₅ Sm ₁₁ Ru ₄	17	12	leer
6	2	Mn ₈₆ Sm ₁₂ Cu ₂	9	9	Mn ₉₇ Sm ₂ Ru ₁	12	15	Mn ₉₅ Ru ₅			

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den

Stefan Sticher