

- [3] X.-D. Sun, C. Gao, J. Wang, X.-D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3353.
- [4] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944.
- [5] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1046.
- [6] E. Reddington, A. Sapienza, E. Guraou, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, 280, 1735.
- [7] S. Senkan, S. Ozturk, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 791.
- [8] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X.-D. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **1998**, 279, 1712.
- [9] P. Cong, R. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. McFarland, D. M. Poojary, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 483.
- [10] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4801.
- [11] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, 280, 267.
- [12] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350.
- [13] C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Boston, **1970**.
- [14] K. Ahmed, H. M. Chowdhury, *Chem. Eng. J.* **1992**, 50, 165.

Parallele Synthese und Prüfung von Katalysatoren nah an konventionellen Testbedingungen**

Christian Hoffmann, Anke Wolf und Ferdi Schüth*

Professor Ewald Wicke zum 85. Geburtstag gewidmet

Hochdurchsatz-Methoden sind seit Jahren in der pharmazeutischen Industrie etabliert und erregen in letzter Zeit auch Interesse in der Materialforschung und der Katalyse.^[1] Mehrere Arbeiten befassen sich mit der Präparation und der Prüfung von Katalysatoren unter Hochdurchsatz-Bedingungen. In der ersten Arbeit dazu wurde die IR-Thermographie genutzt, um eine Anordnung von 16 konventionell präparierten Katalysatorpellets in der H₂/O₂-Reaktion zu untersuchen.^[2] Diese Methode wurde durch die von Maier und Mitarbeitern eingeführte Untergrundkorrektur beträchtlich verfeinert^[3] und später auf Flüssigphasenreaktionen übertragen. Hierfür muß sichergestellt werden, daß die Katalysatorpartikel auf der Flüssigkeitsoberfläche treiben, um die thermische Abschirmung durch die Flüssigkeit zu vermeiden.^[4, 5] Allerdings können mit diesen Verfahren keine Selektivitätsinformationen erhalten werden, die entscheidend für die meisten katalytischen Reaktionen von industriellem Interesse sind.

[*] Prof. Dr. F. Schüth, C. Hoffmann, A. Wolf
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2395
E-mail: schueth@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Dieses Projekt wurde vom BMBF unter der Vertragsnummer FKZ 03 D 0068 A2 gefördert. Herrn B. Spliethoff danken wir für die TEM-Analysen, Herrn Dr. B. Matthiasch für die Elementaranalyse.

Die von Senkan et al.^[6] verwendete Resonanz-verstärkte Multiphotonenionisations-Spektroskopie (REMPI) ist im Prinzip eine gute Möglichkeit, auch die Selektivität zu analysieren. Allerdings fehlen in ihren Arbeiten Selektivitätsdaten, da lediglich Benzol detektiert wurde. Eine Quantifizierung ist nicht einfach, und die Analyse von komplexen Produktgemischen durch REMPI wird schwierig sein.

Weinberg und Mitarbeiter von Symyx Technologies nutzen eine Raster-Massenspektrometrie-Methode, um eine Bibliothek von Katalysatoren zu analysieren.^[7] Mit diesem Verfahren ist es im Prinzip möglich, die Aktivität der Katalysatoren sowie ihre Selektivität zu messen, doch ist diese Technik bisher unter Bedingungen genutzt worden, die sich stark von konventionellen katalytischen Tests unterscheiden.

Die angesprochenen Techniken sind in einem frühen Entwicklungsstadium von Katalysatoren sehr wertvoll (Stage-I-Screening). Die vielversprechendsten Kandidaten müßten aber in einem weiteren Schritt näher untersucht werden, wobei dieser nächste Test stärker an die tatsächlichen Prozeßbedingungen angelehnt sein sollte (Stage-II-Screening). Solch ein abgestuftes Vorgehen bei der parallelisierten Entwicklung wird auch in der pharmazeutischen Industrie genutzt. Abgesehen davon, daß sich die bisher publizierten Untersuchungen auf ein Stage-I-Screening beschränken, ist bei den meisten Arbeiten ein weiteres Problem vorhanden: Gewöhnlich wird keine Validierung der Daten vorgenommen, z.B. findet weder eine Prüfung der Reproduzierbarkeit der Bibliothekssynthese noch eine Kontrolle der katalytischen Daten in konventionellen Reaktoren statt. Solche Informationen sind jedoch entscheidend für ein erfolgreiches Hochdurchsatz-Verfahren.

Wir stellen daher eine kombinierte Katalysatorsynthese und -prüfung vor, die a) nah an die konventionelle Katalysatorforschung angelehnt, aber parallelisiert ist und für die b) die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit aller Schritte sorgfältig überprüft worden ist. Die präsentierten Daten zeigen, daß die Katalysatorsynthese und -prüfung um eine bis zwei Größenordnungen beschleunigt werden kann, ohne wesentliche Informationen im Vergleich zum konventionellen Verfahren zu verlieren.

Als Testreaktion wurde die Untersuchung von verschiedenen Katalysatoren auf Goldbasis für die Oxidation von CO bei Raumtemperatur gewählt. Diese Katalysatoren wurden durch Haruta entdeckt,^[8] die Synthese ist jedoch nur unvollständig beschrieben und schwierig zu reproduzieren. Aus diesem Grund sind zahlreiche Synthesen und Katalysatortests nötig, um die Synthesebedingungen für hochaktive Katalysatoren zu ermitteln. Das im folgenden beschriebene System wird für diesen Zweck in unserem Labor mittlerweile im Routinebetrieb eingesetzt.

Das Synthesesystem basiert auf einem Gilson-XL-232-Pipettierroboter. Es wurden verschiedene Au/Co₃O₄-Katalysatoren durch Cofällung und Au/TiO₂-Katalysatoren durch Auffällung hergestellt, wobei die Konzentrationen und die pH-Werte während der Fällung, die Calciniertemperaturen und die verwendeten Trägermaterialien variiert wurden. Die Fällungs- und Cofällungsreaktionen wurden in 50-mL-Reagenzgläsern durchgeführt, die sich auf einem Schüttler befanden, um die entstehende Suspension in Schwebe zu

halten. Die Suspension wurde anschließend mit einer Stahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm, die im Pipettierroboter integriert ist, zu einem Filtriermodul mit einer 4×4 -Matrix überführt, welche das gleiche Format wie der katalytische Testreaktor aufweist. In dieser Einheit werden die Suspensionen gefiltert und mit Wasser gewaschen. Das Filtriermodul kann zur Nachbehandlung der Katalysatoren in einen Ofen mit kontrollierter Atmosphäre gestellt werden. Nach der thermischen Behandlung werden die Katalysatoren mit einem Spatel gelöst und manuell in eine Frittenplatte eingewogen. Der Wägeschritt ist wichtig, um eine einheitliche Raumgeschwindigkeit für alle 16 Katalysatoren zu gewährleisten. Mehrere Sätze von vier identischen Katalysatoren wurden sowohl manuell als auch mit dem Pipettierroboter hergestellt, um die Reproduzierbarkeit der Synthese zu überprüfen. Die Schwierigkeiten der Reproduzierbarkeit der Goldkatalysatoren sind bekannt. Scheinbar identische Synthesen liefern Katalysatoren, die einen Unterschied von 50 % und mehr in der Aktivität aufweisen. Bei der automatisierten Synthese wurden niemals solch hohe Abweichungen beobachtet, wenngleich auch in diesem Fall Streuungen von bis zu 35 % auftraten. Dies zeigt, daß automatisierte Synthesen, wenn sie richtig ausgeführt werden, zumindest genauso zuverlässig sind wie manuelle Katalysatorsynthesen. Dieser Vorteil wird besonders in Industrielaboratorien wichtig, wo manuelle Synthesen häufig von verschiedenen Personen durchgeführt werden, was eine zusätzliche Ungenauigkeit mit sich bringt.

Eine schematische Zeichnung des Testreaktors ist in Abbildung 1a und ein Foto in Abbildung 1b gezeigt. Er besteht aus einem Messingblock mit 16 Bohrungen für die Katalysatoraufnahmen, jede mit einem Durchmesser von 1 cm. Er ist mit neun Heizpatronen ausgestattet, die eine homogene Temperaturverteilung über den gesamten Reaktor gewährleisten. Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Katalysatorbetten, die mit Thermoelementen in den mit Katalysator befüllten und von Luft durchströmten Aufnahmen gemessen wurden, sind geringer als 1 K. Das Gas wird gleichzeitig von oben zu allen 16 Katalysatoraufnahmen geführt. Die Katalysatoren selbst befinden sich in einer Platte mit 16 Bohrungen (Innendurchmesser 6 mm), die gegen den Messingblock abgedichtet ist. Diese Platte kann auch zur Aufbewahrung der Bibliotheken verwendet werden. Das Gas wird durch einzelne Kapillaren abgeführt, jede Kapillare ist mit einem Drei-Wege-Ventil ausgestattet, um den Abstrom eines Katalysators auf das Analysegerät zu schalten. Die verbleibenden 15 Abströme werden in einen gemeinsamen Auslaß geführt. Dies bedeutet, daß während des gesamten Tests alle Katalysatoren dem Reaktionsgas ausgesetzt sind, so daß ein stationärer Zustand eingestellt ist. Wenn die Deaktivierung ein Problem darstellt, kann die Bibliothek mehrmals vermessen werden, um eine Veränderung der Katalysatoraktivität zu verfolgen.

Anfangsexperimente mit 16 gleichen Katalysatoren in allen Katalysatoraufnahmen ergaben, daß große Flußinhomogenitäten im Testreaktor auftreten können, wenn keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden. Ein zusätzliches Problem kann durch starke Rückdiffusion entstehen. Um dieses Problem zu lösen, wurde der Reaktor entsprechend modifi-

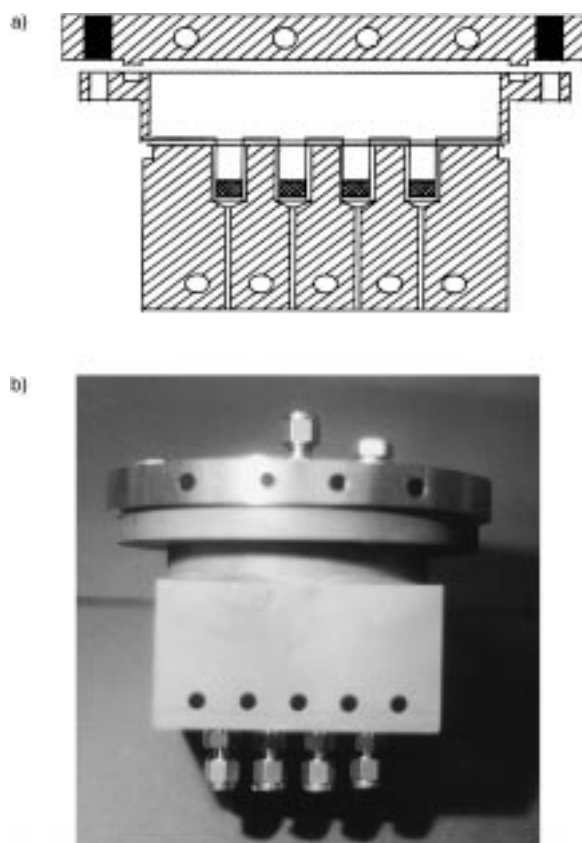


Abbildung 1. Schematische Zeichnung des 16fach-Parallelreaktors (a) und Fotografie des Reaktors (b).

ziert. In die Abgasleitungen wurden Kapillaren eingebaut, die einen hohen Strömungswiderstand darstellen, so daß der höchste Druckabfall nicht über das Katalysatorbett, sondern in den Kapillaren stattfindet. Dadurch beeinflussen Unterschiede in der Katalysatorschüttung den Fluß durch die einzelnen Katalysatoraufnahmen nicht wesentlich. Zusätzlich ist die Leitung zum Analysegerät mit einem Durchflußregler ausgestattet, so daß alle Katalysatoren unter identischen Flußbedingungen vermessen werden. Eine homogene Verteilung des Eingangsgases und die Vermeidung von Rückdiffusion wird mit einer Diffusorplatte erreicht, die aus 16 1-mm-Bohrungen besteht und sich über den Katalysatoraufnahmen befindet. Der lineare Fluß in diesen Kanälen ist so hoch, daß keine Rückvermischung stattfindet. Werden diese Vorkehrungen getroffen, unterscheidet sich der Umsatz in den verschiedenen Bohrungen bei gleichen Katalysatoren um nicht mehr als $\pm 5\%$. Das Ergebnis solch eines Versuches ist in Abbildung 2 gezeigt. Die Reproduzierbarkeit dieses katalytischen Tests war in verschiedenen Versuchen besser als 5%. Die Messungen zur Zuverlässigkeit des Systems wurden alle unter Bedingungen durchgeführt, bei denen die Umsätze wesentlich geringer als 100 % waren, da bei 100 % Umsatz keine Aktivitätsunterschiede meßbar sind.

Mit dieser Anordnung ist man nicht in der Wahl der Analysenmethode beschränkt. Hier wurde nichtdispersive IR-Analyse verwendet, um die CO - und CO_2 -Konzentrationen zu messen. Es wäre aber auch der Einsatz von GC oder MS möglich.

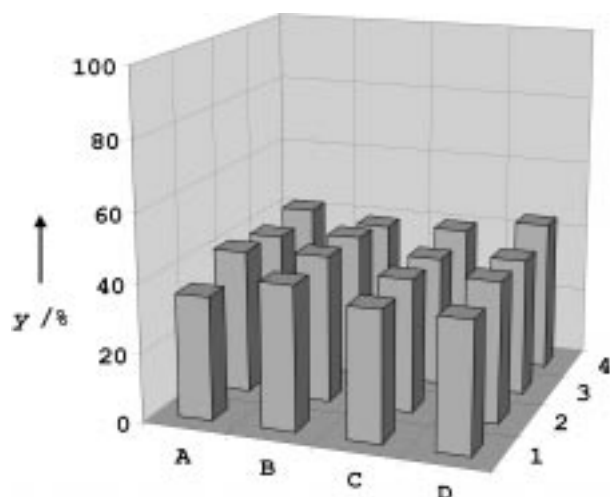


Abbildung 2. Paralleler Test von 16 identischen Pt/TiO₂-Katalysatoren. y = Ausbeute an CO₂, Raumgeschwindigkeit über jedem Katalysator = 20000 mL h⁻¹ g_{Kat}⁻¹.

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität der Goldkatalysatoren wurde bei vier unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, um nicht nur die bei Raumtemperatur aktiven Katalysatoren, sondern auch die Zündtemperatur der weniger aktiven Materialien zu ermitteln.

Abbildung 3 zeigt die Aktivität einer Katalysatorbibliothek für die Oxidation von CO. Die Bibliothek besteht aus Au/Co₃O₄-Katalysatoren mit verschiedenen Au-Gehalten (0,4–26,0 Gew.-%). Die Hälfte der Katalysatoren wurde nach der Calciniierung einem zweiten Waschschritt unterzogen, die andere Hälfte wurde direkt in der Katalyse eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß die acht Katalysatoren, die nach der Calciniierung gewaschen worden waren, schon bei Raumtemperatur aktiv sind. An den Katalysatoren, die ohne zweiten Waschschritt verwendet wurden, setzt die Oxidation von CO erst bei 125 °C oder darüber ein. Der zweite Waschschritt nach der Calciniierung ist daher entscheidend, um während der Synthese eingebrachte Katalysatorgifte zu entfernen. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse wurde gezeigt, daß die

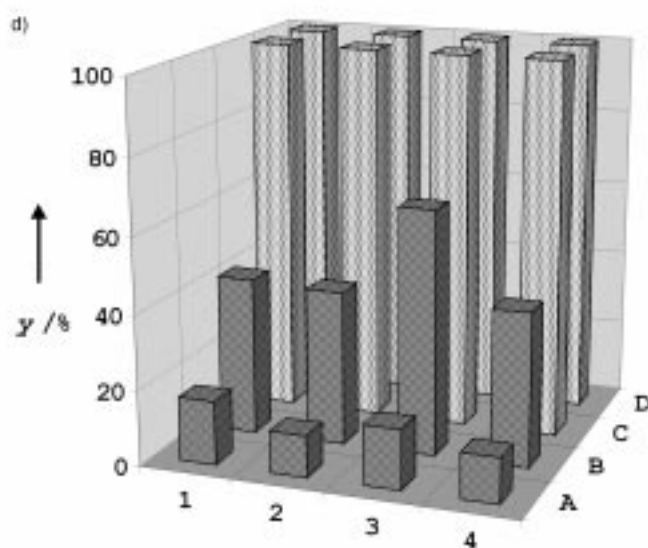
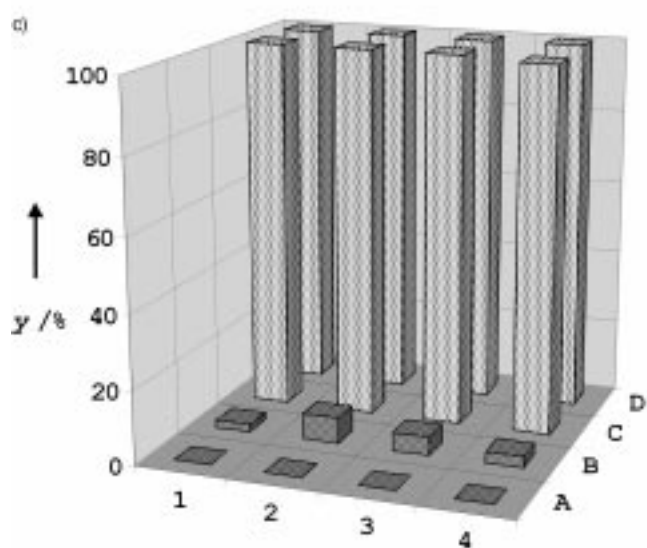
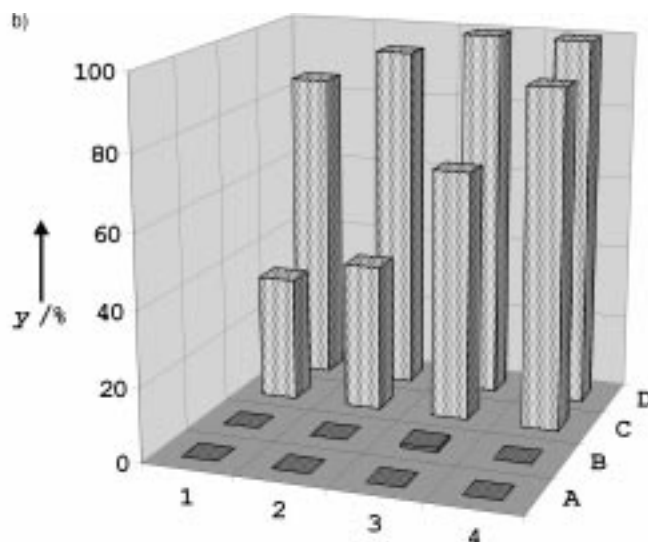
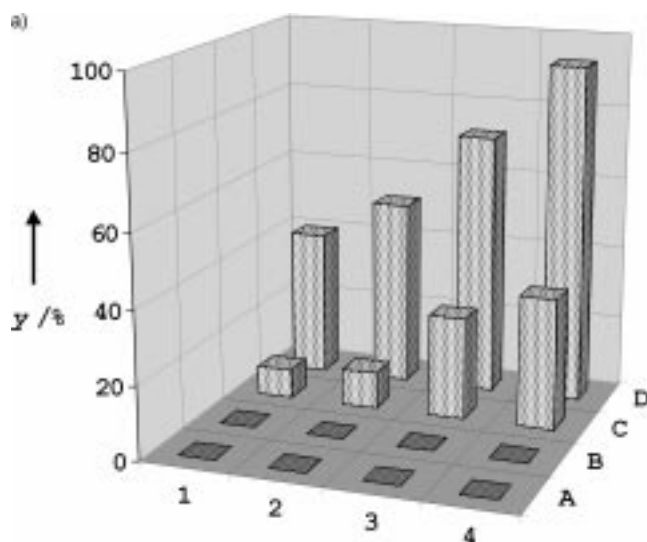


Abbildung 3. Paralleler Test von Au/Co₃O₄-Katalysatoren. y = Ausbeute an CO₂. Die beiden vorderen Reihen: Katalysatoren, die nach dem Calciniieren nicht gewaschen wurden; die hinteren Reihen: gewaschene Katalysatoren. Au-Gehalt (Gew.-%) von links nach rechts und von vorn nach hinten für die zwei Katalysatorsätze: 0,4, 1,0, 1,6, 3,4, 6,4, 9,8, 12,3, 26,0. $T_{\text{Reaktor}} = 25^{\circ}\text{C}$ (a), 70°C (b), 125°C (c), 180°C (d).

Aktivität der Katalysatoren für die CO-Oxidation mit steigendem Au-Gehalt der Katalysatoren zunimmt. Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen deuten auf eine breite Partikelgrößenverteilung mit Goldpartikeln zwischen 2 und 200 nm hin. Der Katalysator mit der höchsten katalytischen Aktivität weist sehr große Goldpartikel von 60–200 nm auf, wobei allerdings nicht auszuschließen ist, daß auch Partikel mit Größen unterhalb der Nachweisgrenze des Elektronenmikroskops vorliegen.

Zur Überprüfung einer weiteren Präparationsmethode wurden durch Auffällung hergestellte Au/TiO₂-Katalysatoren untersucht. Als Träger wurden sowohl kommerziell erhältliche Materialien als auch in unserem Labor synthetisierter Anatas, mikroporöses TiO₂ und mesoporöses TiO₂ eingesetzt. Der aktivste Katalysator, mit einer Oberfläche von 180 m² g⁻¹ und Goldpartikelgrößen im Bereich von 5 nm, basiert auf Anatas. Dieser Katalysator zeigte schon bei Raumtemperatur 100 % Umsatz und bestätigt somit die Ergebnisse von Haruta, wonach hochdisperse Goldpartikel für eine hohe katalytische Aktivität notwendig sind.

Drei der Katalysatoren, deren Aktivität bei Raumtemperatur niedrig ist, jedoch bei höheren Temperaturen zunimmt, wurden zusätzlich in einem konventionellen Festbettreaktor getestet. Materialien mit mittlerer Aktivität erlauben den aussagekräftigsten Vergleich zwischen dem parallelen und dem konventionellen System, da die gesamten Temperatur-Umsatz-Kurven verglichen werden können. Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, unterscheiden sich die Zündkurven, die im parallelen und konventionellen Reaktor gemessen wurden, um höchstens 10 K. Dies zeigt, daß mit dem parallelen System zuverlässige katalytische Daten erhalten werden können.

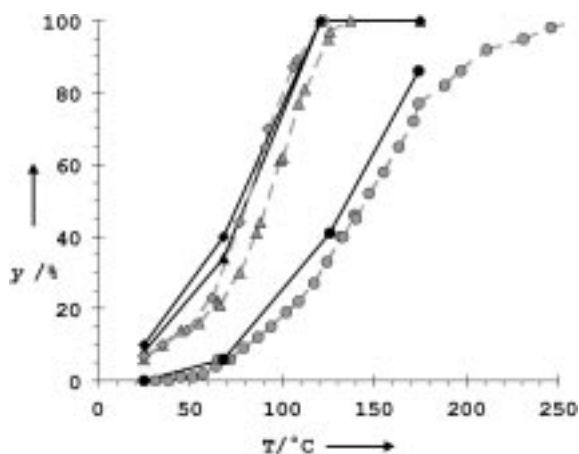


Abbildung 4. Vergleich von parallelem und konventionellem System für drei verschiedene Katalysatoren. Ausbeute (y) an CO₂ als Funktion der Katalysatortemperatur. Raumgeschwindigkeit in allen Fällen 20000 mL h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, (▲) Au/Co₃O₄ 0.4 Gew.-%, (◆) Au/Co₃O₄ 1.0 Gew.-%, (●) Au/TiO₂ 15.6 Gew.-%. Paralleler Test: durchgezogene Linie; konventioneller Test: gestrichelte Linie.

Mit diesem Reaktorkonzept konnte eine Beschleunigung des Entwicklungsprozesses der Katalysatoren um den Faktor 15 erreicht werden. Eine höhere Parallelisierung ist bis zu einem gewissen Ausmaß mit ähnlichen Reaktoren möglich. Man muß jedoch beachten, daß die Wahrscheinlichkeit von

Fehlern mit der Zahl der vorhandenen Komponenten, z.B. der Magnetventile, steigt. Daher ist die weitere Parallelisierung limitiert. Zur Zeit führen wir erste Tests mit einem 48fach-Parallelreaktor durch, der mit einem Multiportventil ausgestattet ist, um den Aufbau zu vereinfachen. Dieser Reaktor ist an ein GC-System gekoppelt und wird in naher Zukunft für Untersuchungen der Partialoxidation von Methan eingesetzt. Dieses System wird den Durchsatz nochmals um den Faktor 3 erhöhen, so daß mit dieser Technik 10000 Katalysatoren pro Jahr getestet werden können.

Experimentelles

Synthese: Das Synthesystem basiert auf einem automatisierten Pipettierroboter (Gilson XL 232), der für unsere Zwecke modifiziert wurde. Die Modifikationen bestehen aus einem integrierten Schüttelbad (Heidolph DSG 304), einer vergrößerten Stahlkapillare und einem Filtriermodul. Die Ausführung von Fällungsreaktionen ist besonders schwierig, da hierfür große Flüssigkeitsmengen benötigt werden. Fällungsreaktionen werden daher in einem separaten Fällungsmodul in relativ großen Gefäßen (50 mL) durchgeführt, die sich auf einem Schüttler befinden, um die entstehende Suspension in Schwebelage zu halten. Die Suspension wird dann in das Filtriermodul überführt, das die gleichen Dimensionen wie der Reaktor hat. Das Filtriermodul besteht aus einem Edelstahlblock mit einem äußeren Durchmesser von 94 mm und einer Höhe von 40 mm. Die Filtration erfolgt über Sintermetallfritten, die das Modul nach unten abschließen. Die unten beschriebenen Synthesvorschriften gelten sowohl für die automatisierte Synthese als auch für die manuell durchgeführten Synthesen.

Au/Co₃O₄-Katalysatoren wurden durch Cofällung hergestellt. Eine Lösung aus H[AuCl₄] und Co(NO₃)₂ wurde zu einer 1 M Na₂CO₃-Lösung gegeben. Die Mischung wurde 1 h geschüttelt. Der entstehende Niederschlag wurde filtriert, mehrere Male gewaschen, bei 90 °C getrocknet und 4 h bei 400 °C calciniert. Für einige Katalysatoren wurde ein zweiter Waschschritt nach dem Calcinieren durchgeführt.

Au/TiO₂-Katalysatoren wurden durch Auffällung hergestellt. Als Trägermaterialien wurden Anatas, mesoporöses TiO₂ und mikroporöses TiO₂ verwendet. Die Trägermaterialien wurden nach Literaturangaben^[9, 10] hergestellt.

Die Trägermaterialien wurden in H₂O suspendiert. Wäßrige Lösungen von H[AuCl₄] und Na₂CO₃ wurden abwechselnd in drei Schritten zur Suspension gegeben. Die entstehende Mischung wurde 10 h geschüttelt. Die gefilterten Niederschläge wurden wie oben beschrieben behandelt, wobei jedoch die Calciniertemperatur 300 °C betrug.

Katalyse: Alle Katalysatoren wurden 1 h bei 150 °C im jeweiligen Reaktor in einem Luftstrom aktiviert. Konventionelle katalytische Messungen wurden in einem Festbettreaktor mit 200 mg Katalysatorgranulat (125–250 µm) durchgeführt. Im parallelen Reaktor wurden je 46 mg Katalysator als Pulver ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Als Standard-Reaktionsgas wurde 1 % CO in Luft eingesetzt, wobei die Gasgeschwindigkeit im konventionellen Reaktor 67 mL min⁻¹ und im parallelen Reaktor 250 mL min⁻¹ (15.6 mL min⁻¹ pro Katalysatorbett) betrug. Hierdurch erhält man für beide Systeme eine einheitliche Raumgeschwindigkeit von 20000 mL h⁻¹ g_{Kat}⁻¹. Die Konzentrationen von CO und CO₂ wurden mit nichtdispersiver IR-Spektroskopie (URAS 3E, Hartmann & Braun) bestimmt.

Charakterisierung: Die Au-Gehalte wurden durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie unter Verwendung eines Philips-PW-1400-Spektrometers bestimmt. Röntgen-Pulver-Diffraktogramme wurden für Au/TiO₂ mit einem STOE-STADI-P-Transmissionsdiffraktometer und für Au/Co₃O₄ mit einem STOE-STADI-P-Reflexionsdiffraktometer erhalten. TEM-Untersuchungen wurden mit einem Hitachi-HF-200-Elektronenmikroskop durchgeführt. Die spezifischen Oberflächen der Materialien wurden mit einem Micrometrics-ASAP-2010-Analysator bestimmt.

Eingegangen am 5. Juli 1999 [Z13674]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2800–2803

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Hochdurchsatz-Screening • Hochdurchsatz-Synthese • Kombinatorische Chemie • Mikroreaktoren

-
- [1] Aktueller Aufsatz zum Thema „Kombinatorische Materialforschung und Katalyse“: B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494–2532.
- [2] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801–4803.
- [3] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644–2647.
- [4] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2692–2695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2647–2650.
- [5] S. J. Taylor, P. J. Morken, *Science* **1998**, *280*, 267–270.
- [6] a) S. S. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350–353; b) S. S. Senkan, S. Ozturk, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 867–871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 791–795; c) siehe auch die voranstehende Zuschrift: S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2965–2971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2794–2799.
- [7] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 508–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 483–488.
- [8] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- [9] S. Schunk, Dissertation, Universität Frankfurt, **1998**.
- [10] M. Thieme, F. Schüth, *Micropor. Mater.* **1999**, *27*, 193–200.
-