

# **Suche nach neuen Katalysatoren für die SO<sub>2</sub>-Oxidation**

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

vorgelegt von  
Jonas Loskyll

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums: 25.02.2013

Dekan: Prof. Dr. Volkhard Helms

Berichterstatter: Prof. Dr. Wilhelm F. Maier  
Prof. Dr. Rolf Hempelmann  
Prof. Dr. Alfred Ludwig

Vorsitz: Prof. Dr. Gerhard Wenz

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2008 bis Oktober 2012 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie.

Mein Dank gilt daher zuerst und vor allem Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier für die Stellung meines Forschungsthemas, für die Bereitstellung guter Arbeitsbedingungen, sowie für seine stete Unterstützung und sein großes Interesse an den Fortschritten dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann und Herrn Dr. Bernd Morgenstern für die Begutachtung der vorliegenden Dissertation danken.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe für die Auswertung der von mir benötigten XRD- Messungen sowie für seine vielfältige fachliche Hilfe.

Frau Heike Hölzgen danke ich für ihre Hilfe bei der Analytik meiner Proben. Ebenso Herrn Rudolf Richter für seine Hilfe bei der Entwicklung und dem Aufbau der von mir benötigten Versuchsanordnungen.

Ich danke Joachim Grieshammer, Günther Berlin und den Werkstätten der Chemie an der Universität des Saarlandes für die vielen kleinen Tüfteleien und großen Arbeiten, die sie für mich durchgeführt haben.

Ich bedanke mich bei meinen Vertieferinnen und Vertiefern Yong Pang, Florian Heib, Anette Britz, Isabell Omlor und Alexander Zang für die Arbeit, die sie mir abgenommen haben, und für die wichtigen Anregungen, die sie zu dieser Arbeit geliefert haben.

Marion Roth und Martin Valtchev danke ich im Besonderen für die Durchführung von Messungen, die vielen kleineren und größeren Hilfestellungen und für die Durchsicht meiner Arbeit.

Ich danke allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Aufnahme in die Gruppe, die angenehme Arbeitsatmosphäre, für ihre Unterstützung bei der Lösung von während der Arbeit aufgetretenen Problemen sowie für ihre Hilfsbereitschaft bei der Klärung fachlicher und technischer Fragen.

Ich bedanke mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft – DFG – für die großzügige finanzielle Unterstützung meiner Forschungsarbeit (DFG-MA1152/15-1).

Bei der BASF SE und insbesondere bei Herrn Krämer, Herrn Rosowski, Herrn Zühlke und Herrn Lautensack möchte ich mich für die Bereitstellung von Referenzsubstanzen und wertvolle fachliche Diskussionen bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Onkel Dr. Michael Kowalski dafür bedanken, dass er mich seit Jahren unterstützt und stets Interesse für mein Studium gezeigt hat.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Mutter und meiner Schwester für ihre Unterstützung, welche mir dieses Studium und den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit erst möglich gemacht hat.

Und zuletzt bedanke ich mich bei meiner Freundin Sabine – für Unzähliges – (@)

## **Zusammenfassung**

Thema der vorliegenden Dissertation war die Suche nach und die Charakterisierung von neuen Katalysatoren für die Gasphasenoxidation von konzentriertem  $\text{SO}_2$  zur Schwefelsäureproduktion. Hierbei kamen moderne Hochdurchsatzmethoden zur Synthese und Analyse der Proben, wie etwa die Emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie (ecIRT) und robotergestützte Syntheseverfahren, zum Einsatz. Ferner wurde für die Katalysatorvermessung ein Zehnfach-Strömungsrohrreaktor mit UV-VIS-Analytik zur Onlinequantifizierung des  $\text{SO}_2$ -Umsatzes entwickelt und gebaut.

Mithilfe dieser experimentellen Aufbauten wurden über Sol-Gel-Routen eine große Anzahl von Mischoxidproben synthetisiert und ihre  $\text{SO}_2$ -Oxidationsaktivität zwischen  $330^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  quantifiziert. Hierdurch konnten mehrere neue Katalysatorsysteme entdeckt werden, welche im zweiten Teil dieser Arbeit eingehender charakterisiert wurden.

Die wichtigsten untersuchten Effekte waren hierbei der Einfluss von Bismut- und Selendotierungen auf die Aktivität konventioneller Schwefelsäurekatalysatoren, der aktivitätssteigernde Effekt von Antimonoxid auf chromoxidbasierte Katalysatoren, sowie der aktivitätssteigernde Effekt von Zinnoxid auf chromoxid-, eisenoxid-, und vanadiumoxidbasierte Katalysatoren.

## **Abstract**

The topic of this dissertation was the search and characterization of novel catalysts for the gas phase oxidation of concentrated  $\text{SO}_2$ , for the production of sulfuric acid. Modern high-throughput (HT) methods such as emissivity corrected Infrared Thermography (ecIRT) and automated synthesis techniques were used for the synthesis and activity measurements of the samples. In addition a tenfold plug flow reactor that uses UV-VIS online analytics for the quantification of the  $\text{SO}_2$ -conversion was designed and built.

Using these setups, a large amount of samples was synthesized using Sol-Gel-routes and screened for their catalytic  $\text{SO}_2$ -oxidation activity in a measurement window ranging from  $330^\circ\text{C}$  to  $450^\circ\text{C}$ . Several novel catalyst systems were discovered during the screening process and the most interesting systems were further characterized in the second part of this study.

The most important effects investigated, were the influence of bismut- and selenium-doping on conventional sulfuric acid catalysts, the activity gain of chromium-based catalysts caused by the doping with antimony and the activity gain of chromium-, as well as iron- and vanadium-based catalysts caused by the doping with tin.

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Wirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäure .....	1
1.2	Entwicklung der Schwefelsäureproduktion .....	3
1.3	Hochdurchsatzmethoden und Kombinatorik in der Katalyse .....	4
1.3.1	Hochdurchsatz-Versuchsplanung.....	6
1.4	IR-Thermographie in der Katalyse.....	10
1.5	Sol-Gel-Verfahren in der Hochdurchsatzsynthese .....	12
1.6	SO <sub>2</sub> -Oxidationskatalysatoren und Promotoren .....	14
1.7	Der SO <sub>2</sub> -Oxidationsmechanismus an Vanadiumkatalysatoren.....	15
1.8	Selen und Schwefel .....	18
1.9	Zielsetzung .....	20
<b>2</b>	<b>Eigene Ergebnisse .....</b>	<b>24</b>
2.1	Messaufbauten und Kalibration .....	24
2.1.1	IR-Thermographie .....	24
2.1.1.1	Aufbau des Infrarotthermographie-Messstandes .....	24
2.1.2	Aufbau und Testung des UV-VIS-Messstands .....	26
2.1.2.1	Aufbau des UV-VIS-Messstands .....	26
2.1.2.2	Funktionsprüfung des Lambda25-Spektrometers .....	29
2.1.2.3	Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes im Hinblick auf SO <sub>2</sub> am Lambda25-Spektrometer .....	31
2.1.2.4	Einfluss der Umgebungstemperatur und des Luftdrucks auf das Lambda25-Spektrometer .....	32
2.1.2.5	Funktionsprüfung der Massenflussregler/-messer .....	34
2.1.2.6	Reproduzierbarkeit der Messungen am 10fach-Reaktor .....	35
2.1.2.7	Reproduzierbarkeit der Messungen am Einfach-Reaktor .....	37
2.1.2.8	Vergleichbarkeit von Messungen zwischen Einfach- und 10fach-Reaktor .....	37
2.1.3	TGA/DSC .....	38
2.2	Synthese .....	40
2.2.1	Propionsäureroute.....	41
2.2.2	Ethylenglykolroute .....	41
2.2.3	Wasserglassynthesen .....	42
2.3	Aktivitätsmessungen .....	43
2.3.1	IR-thermographische Messungen.....	43
2.3.1.1	Bibliothek F .....	44
2.3.1.2	Bibliothek G .....	48
2.3.1.3	Bibliothek H .....	49
2.3.1.4	Bibliothek I.....	51
2.3.1.5	Bibliothek J .....	52
2.3.1.6	Bibliothek K .....	53
2.3.2	Messungen an den UV-VIS-Testständen .....	55
2.4	Entwickelte Systeme / Charakterisierung .....	59
2.4.1	Das System Chrom / Antimon .....	59
2.4.2	Zinndotierung von Chrom-, Eisen- und Vanadiumoxiden.....	62
2.4.2.1	Das System Chrom / Zinn .....	63
2.4.2.2	Das System Eisen / Zinn .....	65
2.4.2.3	Das System Vanadium / Zinn.....	68
2.4.3	Das System Vanadium / Bismut.....	70
2.4.4	Das System Vanadium / Selen .....	74

<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>77</b>
3.1	Messaufbauten und Kalibration .....	77
3.1.1	Infrarotthermographie .....	77
3.1.1.1	Aufbau des Infrarotthermographie-Messstands .....	77
3.1.1.2	IR-Thermographie – Bibliotheken .....	79
3.1.2	Aufbau und Testung des UV-VIS-Messstands .....	79
3.1.2.1	Aufbau des UV-VIS-Messstands .....	79
3.1.2.2	Funktionsprüfung des Lambda25-Spektrometers .....	81
3.1.2.3	Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes im Hinblick auf SO <sub>2</sub> am Lambda25-Spektrometer .....	82
3.1.2.4	Einfluss der Umgebungstemperatur / des Luftdrucks auf das Lambda25-Spektrometer .....	83
3.1.2.5	Funktionsprüfung der Massenflussregler/-messer .....	83
3.1.2.6	Reproduzierbarkeit der Messungen am 10fach-Reaktor .....	84
3.1.2.7	Reproduzierbarkeit der Messungen am Einfach-Reaktor .....	84
3.1.2.8	Vergleichbarkeit von Messungen zwischen Einfach- und 10fach-Reaktor .....	85
3.1.3	Funktionsprüfung der TGA/DSC-1 .....	86
3.2	Synthesen .....	87
3.2.1	Propionsäureroute .....	87
3.2.2	Ethylenglykolroute .....	88
3.2.2.1	Synthese eines Wolframperoxyesters .....	90
3.2.3	Wasserglassynthesen .....	90
3.3	Aktivitätsmessungen .....	97
3.3.1	IR-Thermographische Messungen .....	97
3.3.2	Messungen an den UV-VIS-Testständen .....	98
3.4	Entwickelte Systeme / Charakterisierung .....	101
3.4.1	Das System Chrom / Antimon .....	102
3.4.2	Zinndotierung von Chrom, Eisen und Vanadiumoxiden .....	102
3.4.2.1	Das System Chrom / Zinn .....	102
3.4.2.2	Das System Eisen / Zinn .....	102
3.4.2.3	Das System Vanadium / Zinn .....	103
3.4.3	Das System Vanadium / Bismut .....	103
3.4.4	Das System Vanadium / Selen .....	103
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>Literatur und Publikationsliste .....</b>	<b>108</b>
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>115</b>
6.1	Abbildungsverzeichnis .....	115
6.2	Tabellenverzeichnis .....	118
6.3	Verwendete Abkürzungen und Symbole .....	119
6.4	Geräte- und Softwareliste .....	119
6.5	Chemikalienliste .....	120
6.5.1	Propionsäureroute .....	120
6.5.2	Ethylenglykolroute .....	122
6.5.3	Wasserglassynthesen .....	122
6.5.4	Selenchemie .....	123
6.6	Berechnung des SO <sub>2</sub> – Umsatzes in Abbildung 10 .....	124
6.7	Umsatzberechnung am Lambda25-Spektrometer .....	126
6.8	Grundlagen des kombinatorischen Rechnens .....	127
6.9	Auswertung der am 10-fach-Reaktor generierten Messdaten .....	128
6.10	Katalysatoren für die SO <sub>2</sub> -Oxidation .....	131

6.10.1	Synthetisierte Proben.....	131
6.10.2	Konventionell vermessene Katalysatoren .....	137
6.10.3	Schieferbibliotheken.....	147
6.10.3.1	Belegungsplan Bibliothek F .....	148
6.10.3.2	Belegungsplan Bibliothek G .....	149
6.10.3.3	Belegungsplan Bibliothek H .....	150
6.10.3.4	Belegungsplan Bibliothek I.....	151
6.10.3.5	Belegungsplan Bibliothek J.....	152
6.10.3.6	Belegungsplan Bibliothek K .....	152
6.11	Technische Zeichnungen des Zehnfach-Reaktors .....	153

# 1 Einleitung

## 1.1 Wirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäure

Schwefelsäure hat mit einem weiterhin ansteigenden globalen Produktionsvolumen von geschätzten 200 Millionen Jahrestonnen<sup>[1;2]</sup> – von denen über 150 Millionen Tonnen über das Kontaktverfahren hergestellt werden<sup>[1;3]</sup> – die höchste Tonnage aller Reinchemikalien überhaupt.<sup>[4]</sup>

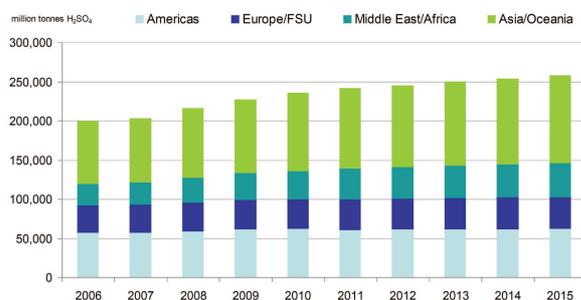


Abbildung 1: Extrapolierte Weltjahresproduktion von Schwefelsäure in Megatonnen<sup>[1]</sup>

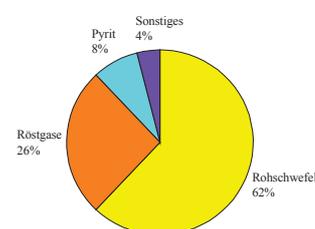


Abbildung 2: Für die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produktion genutzte Rohstoffquellen – Stand 2007<sup>[1]</sup>

90% des weltweit produzierten elementaren Schwefels, welcher hauptsächlich bei der Aufarbeitung fossiler Energieträger über das Claus-Verfahren und zu kleinen Teilen über den Frasch-Prozess anfällt, aber auch Abfallstoffströme wie Rauch- und Röstgase oder Dünnsäure werden der Schwefelsäureproduktion zugeführt (siehe Abbildung 2).<sup>[2]</sup>

Der Preis pro Tonne Schwefelsäure ist daher lose mit dem Schwefelpreis verknüpft<sup>[5]</sup> und aufgrund der nicht immer ausgeglichenen Balance zwischen Angebot und Nachfrage sowie den geringen Lagerkapazitäten enormen zeitlichen und regionalen Schwankungen unterworfen. So erreichte der Weltmarktpreis für Schwefelsäure, nachdem er von 1980 bis 2007 zwischen 10 und 75\$/t<sup>[2;6]</sup> gependelt hatte, vor der Finanzkrise 2008 wegen des hohen Bedarfs an Düngemitteln ein Allzeithoch<sup>[7]</sup> mit Schwankungsspitzen bis 400-500\$/t (spot price), um dann ins Bodenlose zu stürzen (0-10\$/t).<sup>[8]</sup> Aktuell ist der Preis für Schwefelsäure, bedingt durch die hohen Preise für Rohmetalle und insbesondere Kupfer, wieder stetig am Steigen.<sup>[6;9]</sup> Da die anfallende jährliche Schwefelmenge aber durch Erschließung unkonventioneller schwefelreicher Ölvorkommen wie Ölschiefer anwachsen wird, ist mit einem insgesamt niedrigeren Preisniveau zu rechnen. So enthält beispielsweise das im Athabasca-Feld in Kanada produzierte Schweröl, welches aus 10-12w/w% Bitumen

enthaltenden Ölsand gewonnen wird, bis zu 5w/w% Schwefel<sup>[10]</sup> während klassisch geförderte Rohöle je nach Quelle im Mittel ca. 1,5w/w% Schwefel enthalten.<sup>[11]</sup>

Korrespondierend zu dem riesigen Produktionsvolumen der Schwefelsäure ergibt sich für diese ein breites Anwendungsspektrum. Nahezu alle Güter kommen in mindestens einem Produktions- oder Veredelungsschritt mit Schwefelsäure oder einem ihrer Derivate in Berührung und die meisten dieser Prozessschritte sind nicht substituierbar. Daher gelten Schwefelsäureproduktion, Verbrauch und Preis als wichtige ökonomische Indikatoren für die Weltwirtschaft und die industrielle Entwicklung von Ländern.<sup>[12]</sup>

Anwendung	Verbrauch [%]
Phosphorsäureherstellung	48
Produktion von Superphosphatdünger	8
Produktion von Ammoniumsulfatdünger	7
Ölveredelungskatalyse	5
Auslaugen von Kupfererzen	4
Titandioxidpigmentherstellung	3
Pulp- und Papierherstellung	2
Methacrylsäuremethylester-(MMA)-Synthese	2
Auslaugen von Nickelerzen	1
Sonstiges	20

**Tabelle 1: Großtechnische Nutzung von Schwefelsäure<sup>[2]</sup>**

Einen Einblick in das Anwendungsspektrum von Schwefelsäure gibt Tabelle 1. Unter Sonstiges fallen beispielsweise die Verwendung in Autobatterien oder zur Herstellung von Fluss-, Salz- (Mannheimprozess), Nitrier- und Caroscher Säure, als wasserentziehendes Mittel für organische Verbindungen und Chlor, zum Metallätzen (Damaszener Stahl), bei der Wasserreinigung als Flokkulationshilfsmittel, in Ionenaustauschern und als Rohrreiniger, als Lösemittel, als Oxidationsmittel, in der Lackherstellung oder als Katalysator in der organischen Synthese.

## 1.2 Entwicklung der Schwefelsäureproduktion<sup>[13]</sup>

Bereits in der Antike war die Gewinnung von Schwefelsäure (Vitriolöl) durch trockenes Erhitzen der Hydratsulfate zweiwertiger Metalle wie  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , der so genannten Vitriole, bekannt.



Im 17. Jahrhundert nutzte Johannes Glauber die Verbrennung von Schwefel mit Salpeter, um Schwefelsäure für die Produktion von Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Salzsäure zu gewinnen. 1746 wurde dieser Prozess durch den britischen Mediziner John Roebuch bis zur industriellen Reife als Bleikammerverfahren weiterentwickelt. Durch Erfindungen, welche die Rückgewinnung und Reoxidation des bei dem Prozess freiwerdenden Stickstoffmonooxids ermöglichten (Glover- bzw. Gay-Lussac-Turm), konnte die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich gesteigert werden. Inhärent nachteilig an dem Verfahren blieb jedoch, dass nur 35%ige Schwefelsäure erzeugt werden konnte, die dann maximal bis zum bei etwa 96% liegenden Azeotrop eingedampft werden konnte.

Erst die Entwicklung des Kontaktprozesses an platinierterm Asbest durch Peregrine Philipps 1831 erlaubte die katalysierte Herstellung von Oleum. Clemens Winkler<sup>[14]</sup> und Rudolf Knietsch verbesserten das Verfahren weiter und führten  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Katalysator ein, was 1913 erstmals von der BASF patentiert wurde.<sup>[15]</sup> 1964 nahm die Bayer AG die weltweit erste Doppelkontakanlage in Betrieb, wodurch die  $\text{SO}_2$ -Emissionen drastisch gesenkt werden konnten.<sup>[16]</sup>

Die letzten großen Umwälzungen in der Schwefelsäureproduktion fanden in den 1980er Jahren statt. Die Haldor Tøpsoe AG führte 1988 mit Cäsium dotierte Katalysatoren ein, mit welchen die Endtemperatur des Kontaktprozesses nochmals um ca.  $40^\circ\text{C}$  gesenkt werden konnte.<sup>[13]</sup> Ebenfalls durch die Haldor Tøpsoe AG erfolgte die Einführung sogenannter Wet Sulfuric Acid (WSA) – Anlagen. Im Gegensatz zu Kontakanlagen arbeiten diese mit nassem Prozessgas und die Schwefelsäure wird durch Kondensation direkt aus der Gasphase gewonnen, was es beispielsweise ermöglicht, Rauchgase ohne vorherige Aufarbeitung zur Schwefelsäure-Gewinnung einzusetzen.<sup>[2]</sup> Ausgelöst durch das Verbot der Dünnsäureverklappung (BRD – 1989; GB – 1993) wurden neue Verfahren zum energieaufwändigen Aufkonzentrieren und Recyceln von Schwefelsäureabfällen entwickelt.<sup>[17]</sup>

### 1.3 Hochdurchsatzmethoden und Kombinatorik in der Katalyse\*

*„Neuartige und optimierte Funktionsmaterialien, wie z.B. Hochleistungswerkstoffe, maßgeschneiderte Formulierungen oder selektivere Katalysatoren sind die Träger jedes technologischen Fortschritts. Wegen des zunehmenden Wettbewerbs unterliegen sie immer schnelleren Entwicklungszyklen. Um diesen verkürzten Entwicklungszeiten gerecht zu werden, müssen neue Technologien zur effizienteren Materialentwicklung erforscht und erprobt werden. Ein erfolgreiches Beispiel hierfür sind die Hochdurchsatztechnologien.“<sup>[19]</sup>*

Trotz der enormen Bedeutung, der Fülle an technischen Anwendungen und zahlreicher Publikationen zum Thema Katalyse sind insbesondere die mikroskopischen Mechanismen und die Struktur der reaktiven Zentren in der heterogenen Katalyse bis heute kaum verstanden.<sup>[20]</sup> Zwar hat es in den letzten Jahren dank der Einführung neuer Analysegeräte<sup>[21]</sup> und neuer Methoden,<sup>[22]</sup> wie z.B. In-Situ- und Operando-Messungen,<sup>[23]</sup> enorme Fortschritte gegeben. Dennoch ist man noch weit von einer übergreifenden Theorie der heterogenen Katalyse oder dem Design maßgeschneiderter Katalysatoren anhand von Softwaredaten<sup>[24]</sup> entfernt. Daher bleibt die Katalysatorforschung trotz aller Fortschritte der Theoretischen Chemie auch heute noch ein Feld, in welchem letztendlich nur aufwändige Versuchsreihen nach dem „Trial-and-Error“-Prinzip das Auffinden neuer Stoffe ermöglichen. Wenn man dies berücksichtigt, kann man darüber nachdenken, wie man „Trial-and-Error“-Versuchsreihen systematisieren und beschleunigen kann, um so unter optimaler Nutzung der verfügbaren Kapazitäten an Arbeitszeit, Geräten und Chemikalien ein Maximum an neuem Wissen zu erlangen. Einen solchen Ansatz bieten die Hochdurchsatztechnologien,<sup>[25]</sup> welche darüber hinaus noch mit kombinatorischen Methoden<sup>[26]</sup> ergänzbar sind.

Da die beiden Begriffe Hochdurchsatz und Kombinatorik oftmals unscharf bzw. synonym verwendet werden, sollen an dieser Stelle nochmals die Unterschiede betont werden. Unter dem Terminus Hochdurchsatz werden all jene Techniken subsumiert, welche durch intelligente Versuchsplanung und die Erhöhung der Synthese- Mess- und Auswertegeschwindigkeit die Forschung beschleunigen. Unter dem vom Hochdurchsatz völlig loszulösenden Begriff der Kombinatorik versteht man in der Chemie (in Anlehnung an den Begriff der Kombination in der Mathematik – siehe Abschnitt 6.8) hingegen, dass in einem Experiment unterschiedliche Moleküle, Lösungsmittel, Polymere und sonstige Materialien zur Formulierung neuer Rezepturen miteinander kombiniert werden. Der Begriff

---

\* Kapitel 1.3 ist bereits als Teil der Einleitung meiner Diplomarbeit veröffentlicht worden.<sup>[18]</sup> Hier abgedruckt ist eine redigierte, aktualisierte Version, mit Ergänzungen, Korrekturen und einer erweiterten Quellensammlung.

der Chemischen Kombinatorik umfasst also Änderungen der Parameterauswahl, nicht aber der Parameterwertigkeit, wie etwa Änderungen des Temperaturniveaus und der prozentuellen Mischungsverhältnisse.<sup>[25]</sup>

Der Vorläufer der Hochdurchsatzforschung, die mit enormem Zeit- und Personalaufwand verbundene parallele oder serielle Vermessung riesiger Probenräume, wurde schon in der Vergangenheit genutzt, wie die 1878 bzw. 1909 begonnenen Arbeiten von Edison<sup>[27]</sup> und Mittasch<sup>[20]</sup> zeigen. Das wirklich Revolutionäre an den 1970 von Hanak veröffentlichten Arbeiten, welche heute als Basis der gesamten Hochdurchsatzforschung gelten, war also nicht die Anzahl der vermessenen Proben, sondern Hanaks Idee, durch Entwicklung neuer effizienterer Synthesewege, wie der Erstellung von Gradientenbibliotheken mittels Hochfrequenzspattern und computergestützter Auswerteverfahren, die Entdeckung neuer bzw. die Optimierung bekannter Stoffe zu rationalisieren und zu beschleunigen.<sup>[28]</sup>

Es sollte allerdings noch einige Jahre dauern, bis die Publikationen von Hanak weitere Forschung und Methodenentwicklung im Bereich der Materialforschung nach sich zogen. 1980 veröffentlichte Moulijn einen Aufsatz über einen 6fach-Parallelreaktor zur Testung von Molybdän- und Wolframkatalysatoren.<sup>[29]</sup> 1984 wurde von Geysen et al. eine Arbeit zum Thema Hochdurchsatzsynthese einer Peptidbibliothek eingereicht.<sup>[30]</sup> 1995 publizierten Schultz et al. einen Artikel, in welchem sie den Einsatz kombinatorischer Techniken für die Erstellung einer Materialbibliothek zur Entwicklung neuer oxidischer Supraleiter nutzten.<sup>[31]</sup> Seitdem hat die Hochdurchsatzforschung und Kombinatorik einen bis heute anhaltenden Boom erlebt, welcher diese nicht nur zu einem eingebundenen oder angegliederten Bestandteil der Labore aller großen Chemieunternehmen gemacht hat, sondern auch zur Gründung mehrerer erfolgreicher Firmen (Symyx Technologies - USA, hte AG - Deutschland, Avantium - Niederlande, CyBio AG (vormals Accelab) - Deutschland) geführt hat, die den Markt für Hochdurchsatztechnologien mit Software, Know-how und Geräten beliefern. Neben diesen Firmen, welche sehr spezialisierte Leistungen erbringen, gibt es aber mittlerweile auch eine ganze Reihe von Anbietern, die eine große Palette von für den Hochdurchsatz einsetzbaren Kleingeräten vom Dosierautomaten über mit Probenwechslern ausgestattete Analyseapparaturen bis zu kompletten Parallelreaktorsystemen verkaufen.

### 1.3.1 Hochdurchsatz-Versuchsplanung<sup>[25]</sup>

Um den Durchsatz an Proben bei (kombinatorischen) Hochdurchsatzversuchen zu erhöhen, muss nicht nur die Synthese der Proben beschleunigt werden, sondern auch der Durchsatz der Analyse und die anschließende Auswertung der Daten sowie die Extraktion von Wissen aus den gewonnenen Daten, das so genannte *Data Mining*, müssen in gleichem Maße beschleunigt werden, da sonst Engpässe im Arbeitsfluss (*Bottlenecks*) auftreten, welche den maximalen Durchsatz aller anderen Prozessschritte reduzieren.

Ferner sollte jeder Hochdurchsatzforschung eine intensive Versuchsplanung und Vorbereitung vorausgehen, das so genannte *Design of Experiment*, kurz DoE.

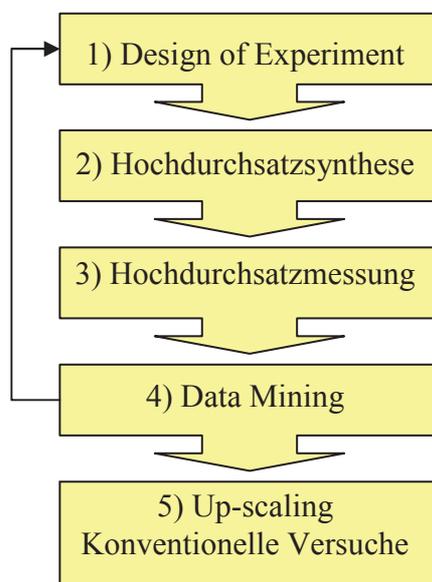


Abbildung 3 zeigt das allgemeine Fließschema,<sup>[32]</sup> welches bei Hochdurchsatzexperimenten Anwendung findet. Im Folgenden wird kurz auf die einzelnen Punkte eingegangen.

Abbildung 3: Hochdurchsatz-Versuchsplan

#### 1) Design of Experiment (DoE):

Unter DoE versteht man die systematische Planung groß angelegter Versuchsreihen mit dem Ziel, schon vor Beginn der Versuche sicherzustellen, dass mit einer möglichst geringen Anzahl an Versuchen während des anschließenden *Data Mining* ein Maximum an für die weitere Forschung relevantem Wissen gewonnen werden kann. Ein weiterer Punkt, der für ein gründliches DoE spricht, ist, dass mögliche Fehlerquellen durch DoE schon im Vorhinein als solche erkannt und korrigiert werden können. Dies ist umso wichtiger, da sich Fehler in Hochdurchsatzexperimenten schnell auf hunderte Proben auswirken können. Beim

Durchführen des DoE gibt es zunächst zwei verschiedene Ansätze, Entdeckung und Optimierung, welche sich nach dem Vorwissen des Anwenders auf dem zu beforschenden Gebiet richten.

Ist noch wenig oder gar nichts über das zu bearbeitende Themenfeld bekannt, so startet man mit einem Entdeckungsansatz (=primäres Screening), z.B. dem statistischen Mischen einer Vielzahl von Elementen, um einen ersten Überblick über den zur Verfügung stehenden Parameterraum zu erlangen.

Hat man durch Vorversuche oder durch Literaturrecherche schon Erkenntnisse über das zu lösende Problem gewonnen, so kann man diese nutzen, um einen Optimierungsansatz (=sekundäres Screening) durchzuführen, z.B. indem man einen schon aus der Literatur bekannten Katalysator hochdivers dotiert und untersucht, ob sich hierdurch seine Leistung noch steigern lässt. Sollen die Hochdurchsatzexperimente mehrere Evolutionsstufen beinhalten, d.h. sollen die Erkenntnisse der ersten Generation von Hochdurchsatzexperimenten weitere Hochdurchsatzexperimente nach sich ziehen, so können auch Strategien wie die Nutzung *Genetischer Algorithmen*<sup>[33]</sup> oder *Neurale-Netzwerk-Ansätze*<sup>[34]</sup> in die Versuchsplanung einfließen.

## 2) Hochdurchsatzsynthese:

Wie alle Schritte des Gesamtprozesses muss auch die Synthese der kombinatorischen Bibliotheken den Gegebenheiten des Hochdurchsatzes angepasst werden. Hierfür sind mehrere Punkte entscheidend. Die Synthese muss mit einem vertretbaren Aufwand eine große Anzahl von Proben geringer Probenmenge liefern und sollte zumindest partiell automatisierbar sein. Ferner muss die Syntheseroute auf eine große Anzahl von Edukten anwendbar sein, da die Vergleichbarkeit zwischen Proben, welche über verschiedene Syntheserouten hergestellt wurden, nur schwer zu gewährleisten ist.

Als Hochdurchsatzsyntheserouten eignen sich zum Beispiel das Hochfrequenzsputtern unter Ausnutzung von Maskentechniken,<sup>[35]</sup> Ink-Jet-Methoden,<sup>[36]</sup> Imprägnierungs-,<sup>[37]</sup> Fällungs-<sup>[38]</sup> und Splitpool-Verfahren<sup>[39]</sup> oder die im Arbeitskreis von Maier genutzten säurekatalysierten Sol-Gel-Routen,<sup>[40]</sup> auf welche in Abschnitt 1.5 genauer eingegangen wird.

### 3) Hochdurchsatzmessungen:

Während der Hochdurchsatzmessungen werden die Rohdaten für das anschließende *Data Mining* gewonnen. Die speziell auf die Besonderheiten des Hochdurchsatzes abgestimmten Analyseverfahren lassen sich dabei in verschiedene Kategorien einteilen (siehe Abbildung 4).

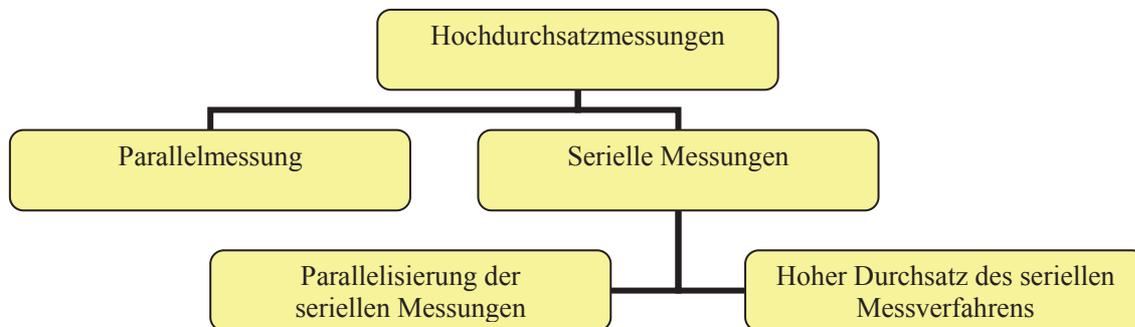


Abbildung 4: Möglichkeiten zur Durchführung von Hochdurchsatzmessungen

Die erste Kategorie umfasst die Parallelmessungen, welche die synchrone Vermessung einer ganzen Materialbibliothek in einem Schritt gestatten. Hierzu zählen die immanent parallelen Flächendetektionsmethoden, wie etwa die emissivitätskorrigierte IR-Thermographie, auf welche in Abschnitt 1.4 genauer eingegangen wird.

Die zweite Kategorie umfasst die seriellen Messverfahren. Hier wird unterschieden zwischen Erhöhung des Probendurchsatzes durch Parallelisierung serieller Messungen und seriellen Messverfahren, die durch ihren hohen Probendurchsatz und den Grad ihrer Automatisierung den Anforderungen des Messens im Hochdurchsatz entsprechen. Ein erfolgreiches Beispiel für die Parallelisierung serieller Messungen findet sich z.B. bei Reetz et al., deren Kapillarelektrophoreseapparatur die gleichzeitige Untersuchung der Enantioselektivität von 96 Katalysatoren gestattet.<sup>[41]</sup> Ein Beispiel für die Anwendung automatisierter serieller Messverfahren ist die Verwendung orts aufgelöster GC, wobei die einzelnen Probenpositionen nacheinander von einem Roboterarm angesteuert werden.<sup>[42]</sup>

Die größte technische Herausforderung bei der Anwendung der Hochdurchsatzanalytik stellt die Anpassung der experimentellen Rahmenbedingungen bei Synthese und Analyse an die Gegebenheiten des Hochdurchsatzes dar, da bedingt durch den enormen Durchsatz die statistische Wahrscheinlichkeit von Fehlern (falsche Positiva, falsche Negativa) ansteigt.

#### 4) Data Mining:<sup>[40;43]</sup>

*„Data mining is the science of extracting useful information from large data sets or databases“<sup>[44]</sup>*

An den während des Hochdurchsatzscreenings gewonnenen Rohdaten wird nun das so genannte *Data Mining* durchgeführt. Hierbei geht es nicht nur um eine einfache Analyse der Daten. Nach Möglichkeit sollen durch automatisierte Auswertung der teils enormen Datenmengen, welche dank der identischen Herstellung, Reaktionsbedingungen und Analysemethoden gut vergleichbar sind, Muster und nicht direkt ersichtliche Korrelationen zwischen den Daten aufgezeigt werden, was zusätzliche Informationen über den zu beforschenden Parameterraum liefert.

Die so gewonnenen Daten fließen nun in das DoE einer weiteren Bibliotheksgeneration ein oder dienen als Startpunkt für die konventionelle Forschung.

#### 5) Up-scaling und konventionelle Forschung:

Die Materialien, welche im Hochdurchsatz eine zufrieden stellende Leistung gezeigt haben, müssen nun in größerem Maßstab resynthetisiert werden, damit die Ergebnisse der Hochdurchsatzanalytik mittels eines konventionellen Tests verifiziert werden können. Hierzu kann es nötig sein, die Syntheseroute zu ändern oder alternativ hierzu ein Up-numbering durchzuführen. Bei diesem werden die Proben nochmals mehrfach in gleicher Weise wie für die Hochdurchsatzmessung hergestellt und zu einer größeren Probe vereinigt. Ist dies erfolgt, so können diese Materialien in konventionellen Tests weiter verbessert werden, um ein optimales und auf den Anwendungsmaßstab übertragbares Ergebnis zu erzielen.

## 1.4 IR-Thermographie in der Katalyse<sup>[18;45-47]</sup>

Gute Hochdurchsatzmethoden zeichnen sich, wie in Abschnitt 1.3 bereits ausgeführt, nicht nur durch den Probendurchsatz aus, sondern ebenso durch ihre einfache Handhabung, die Qualität der gemessenen Daten und ihre Adaptierbarkeit für die unterschiedlichsten Fragenstellungen.

Die so genannte „Emissionskorrigierte Infrarotthermographie“ (ecIRT), die hier in einer kurzen Übersicht vorgestellt werden soll, wird all den oben genannten Anforderungen gerecht.

Die IRT beruht auf der orts aufgelösten Quantifizierung der thermischen Abstrahlung der zu untersuchenden Objekte. Betrachtet man eine Katalysatorbibliothek durch eine Infrarotkamera, so sieht man, dass sich unter Reaktionsbedingungen, bedingt durch die Wärmetönung der Reaktion  $\Delta H_R$ , ein Temperaturunterschied zwischen den Katalysatoren und ihrer lokalen Umgebung ausbildet. Unter der Voraussetzung, dass alle vermessenen Proben der Materialbibliothek eine ähnliche Wärmekapazität und -leitfähigkeit haben, ist die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  bei konstanten Reaktionsbedingungen proportional zum Umsatz und damit zur katalytischen Aktivität der Probe.

Physikalische Grundlage der Methode ist, dass jegliche Materie oberhalb des absoluten Nullpunkts mit ihrer Umgebung wechselwirkt, indem Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ausgesendet und aufgenommen wird. Die Form der Wechselwirkung ist hierbei stark von den betrachteten Objekten abhängig. Während beispielsweise das Spektrum isolierter Gasmoleküle nur diskrete Absorptions- und Emissionsbanden aufweist, wird von Festkörpern ein Großteil der auftreffenden elektromagnetischen Strahlung absorbiert und wieder emittiert. Absorbiert ein mit seiner Umgebung im thermischen Gleichgewicht stehender Körper unselektiv jegliche einfallende Strahlung, während sein Emissionsspektrum der Plank-Verteilung entspricht, und ist ferner der spezifische Energieinhalt seiner elektromagnetischen Emission, gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz, proportional zu  $T^4$ , so spricht man von einem „Schwarzen Körper“. Diese Bedingung wird beispielsweise von Hohlraumstrahlern in erster Näherung erfüllt; dennoch hat jeder reale Körper mehr oder minder ausgeprägte Emissions- und Reflektionsbanden, welche das Spektrum in charakteristischer Weise verändern.<sup>[48]</sup> Diese Abweichungen vom Verhalten „Schwarzer Körper“ können über das „Graukörper-Modell“ und den Emissivitätsparameter  $\varepsilon$  beschrieben werden. Dieser ist definiert als der Quotient aus real emittierter Strahlungsleistung und idealer Strahlungsleistung des Schwarzen Körpers gleicher

Temperatur  $E_{\text{real}} / E_{\text{ideal}} < 1$ .<sup>[49]</sup> Das Verhältnis von Emissivität und Reflektivität ist hierbei abhängig von der Materialzusammensetzung und der Oberflächenstruktur des betrachteten Festkörpers; ferner ist es wellenlängen- und winkelabhängig.<sup>[50]</sup> Daher ist selbst im Infrarotbild einer isothermen Materialbibliothek ein Kontrast zu erkennen, welcher die zu messenden reaktionsinduzierten Temperaturunterschiede störend überlagern kann.

Dies fällt bei der Beobachtung großer Temperaturdifferenzen nicht ins Gewicht; umfasst allerdings das betrachtete Messfenster nur wenige Kelvin, so ist vor der Messung eine Kalibrierung durchzuführen. Hierzu werden mit der IR-Kamera Aufnahmen der Katalysatorbibliothek unter Inertgasatmosphäre gemacht, wobei die Temperatur stufenweise innerhalb des späteren Messfensters erhöht wird. Nun kann für jeden einzelnen vom CCD-Sensor der Kamera erfassten Bildpunkt eine Korrelation zwischen eingestellter Temperatur und gemessenem Emissionswert aufgestellt und zwischen diesen interpoliert werden. Misst man nun, unter Reaktionsbedingungen, innerhalb des vorher justierten Bereichs, so ist eine präzise, orts aufgelöste Temperaturmessung möglich. Man spricht von „Emissionskorrigierter Infrarotthermographie“ (ecIRT).

Beim Einsatz der ecIRT sollte man allerdings stets im Auge behalten, dass die Messung fehlerbehaftet sein kann, wenn eine Hochdurchsatzsondierung unterschiedlichster Proben vorgenommen wird. Bedingt durch konkurrierende thermische Prozesse, wie etwa Adsorptionsprozesse, sowie durch Nebenreaktionen oder chemische Umwandlungen des beobachteten Katalysators kann ein falsch-positives Messsignal entstehen. Ebenso ist es möglich, dass sich die Emissivität  $\epsilon$  der Katalysatoren durch Alterung und andere physikochemische Prozesse unter Reaktionsbedingungen (ir)reversibel und für jede Substanz in anderer Weise verändert, was das eigentliche thermische Signal überlagert. Dies muss in der Auswertung, welche mithilfe der im Vorfeld unter Inertgasbedingungen aufgenommenen Kalibrierung erfolgt, berücksichtigt werden.

Für weitergehende Informationen zum Einsatz der IR-Thermographie in der Katalysatorforschung, zum Aufbau und Betrieb des Messstandes, zu den eingesetzten Detektoren, Filtern und Linsensystemen sowie den bisher in der wissenschaftlichen Literatur erwähnten Einsatzgebieten sei auf den im Rahmen dieser Dissertation zu diesen Themen entstandenen Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[46]</sup> Alternativ hierzu wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Verfahren entwickelt, welches eine TGA/DSC-Apparatur zur schnellen, sequenziellen Quantifizierung von bei der Katalyse freiwerdender Reaktionswärme nutzt.<sup>[51]</sup>

## 1.5 Sol-Gel-Verfahren in der Hochdurchsatzsynthese<sup>[18;52;53]</sup>

Der überwiegende Teil der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben wurde mittels Pipettierroboter-gestützter säurekatalysierter Sol-Gel-Techniken hergestellt. Die Vorteile der Methode liegen in der Flexibilität hinsichtlich der Elementzusammensetzungen der zu synthetisierenden Materialien, in der auf atomarer Ebene homogenen Dispersion der Elemente im Produkt, den großen spezifischen Oberflächen und den gut definierten Porenradienverteilungen der entstehenden Mischoxide, in der Zugänglichkeit thermodynamisch labiler Verbindungen sowie in ihrer guten Reproduzier- und Automatisierbarkeit. Ferner können wichtige Eigenschaften der Materialien durch Variation der Prozessparameter und der Prozessführung oder etwa durch die Zugabe von Komplexbildnern, Templaten und sonstigen Additiven maßgeschneidert werden.<sup>[52;54]</sup> Daher soll an dieser Stelle am Beispiel der häufig als Vorstufen Anwendung findenden Metallalkoxide auf einige Aspekte der diesen Techniken zugrunde liegenden Chemie eingegangen werden.

Den ersten Prozessschritt stellt die (partielle) Hydrolyse der Alkoxide dar; diese kann sowohl säure- als auch basenkatalysiert ablaufen. In Abbildung 5 ist die elektrophile Übertragung eines Protons auf einen Ethoxidrest von Siliciumethanolat (TEOS) dargestellt. In einem zweiten Schritt kann dieser über einen S<sub>N</sub>-Mechanismus durch ein Wassermolekül substituiert und das Oxidanium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) zurückgewonnen werden. Das für die Hydrolyse benötigte Wasser wird entweder bewusst zugesetzt oder es ist bereits in Spuren in den eingesetzten Lösemitteln sowie der umgebenden Raumluft enthalten.

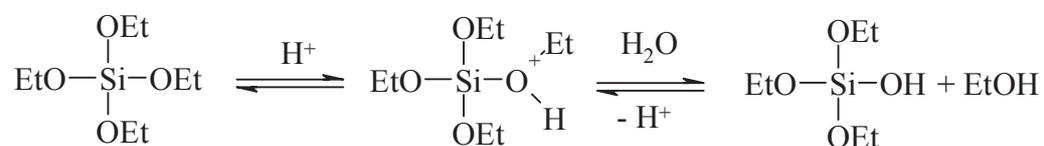
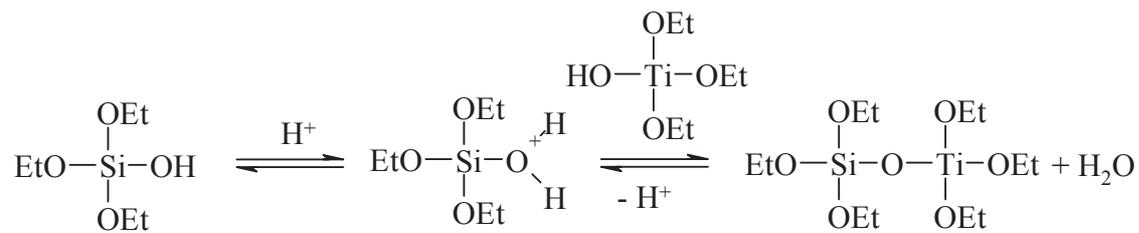


Abbildung 5: Zweistufige säurekatalysierte Hydrolyse von Siliciummethanolat nach Scherer et al.<sup>[55]</sup>

Durch die Freilegung mindestens einer Hydroxylgruppe kann es nun zu einer Kondensation zweier Moleküle kommen. Abbildung 6 zeigt die säurekatalysierte Heterokondensation zweier Hydroxylgruppen unterschiedlicher Metallvorstufen. Hierbei wird das durch die Hydrolyse stöchiometrisch gebundene Wasser wieder freigesetzt.



**Abbildung 6: Heterokondensation zwischen Silicium- und Titanethanolat**

Durch die Kondensation bildet sich zunächst eine Dispersion kolloidaler Teilchen in Lösung, das sogenannte Sol. Durch Aggregation und Vernetzung der Primärpartikel wird aus diesen ein Gel gebildet. Die hierbei unter Raumtemperaturbedingungen fixierte Elementverteilung lässt sich auch nach der Kalzinierung im Produkt nachweisen, denn obwohl sie oft thermodynamisch ungünstig ist, ist sie doch häufig hinreichend kinetisch stabil.

In dem sich bildenden Gel werden Restorganik und Lösemittel eingeschlossen. Hierdurch bilden sich poröse Strukturen und Hohlräume, die oftmals auch nach der Entfernung der Rückstände mittels Trocknung und Kalzinierung erhalten bleiben. Werden Template eingesetzt, können sogar Hohlräume maßgeschneiderter Größe, Struktur und Chiralität erzeugt werden.<sup>[56]</sup>

Um Mischoxide herzustellen, in denen die Komponenten der Partikel des Gels statistisch homogen dispergiert vorliegen, ist darauf zu achten, die Prozessparameter so zu wählen, dass die Heterokondensation, also die Kondensation zweier unterschiedlicher Metallvorstufen, gegenüber der Homokondensation nicht benachteiligt ist. Wichtig hierbei ist es, im Säuren zu arbeiten, denn bei der basenkatalysierten Hydrolyse / Kondensation erfolgt ein direkter nucleophiler Angriff des Hydroxidions auf die Metallzentren der eingesetzten Alkoxide. Haben die in den Alkoxiden enthaltenen Metalle unterschiedliche Elektronegativitäten, so werden hierbei bevorzugt die elektropositiveren angegriffen. Bedingt durch die unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten kommt es zur Phasenseparation. Es entstehen Domänenkristalle, Mischoxide mit Verteilungsgradienten oder Core-Shell-Partikel.<sup>[57]</sup>

Ferner weiß man aus Studien über die Gelierung von Siliciummethanolat, dass sich Keimbildung und Kondensation im basischen Milieu nur sehr langsam vollziehen. Die Weitervernetzung nonterminaler Alkoxidgruppen ist daher gegenüber jener terminaler Alkoxidgruppen statistisch begünstigt. Diese Effekte führen zur Bildung einer kleinen Anzahl dichter Partikel mit geringer spezifischer Oberfläche, welche anschließend aggregieren.

Im Gegensatz hierzu begünstigt die Säurekatalyse die Bildung zahlreicher linearer Ketten und damit die Bildung großer, offenporiger Netzwerke.<sup>[53;55]</sup>

## 1.6 SO<sub>2</sub>-Oxidationskatalysatoren und Promotoren

Neben den nahezu ausschließlich auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Alkalipromotoren basierenden Industriekatalysatoren, auf welche in Abschnitt 1.7 detailliert eingegangen wird wurden in der Literatur eine große Anzahl von heterogenen Katalysatoren und Promotoren für die SO<sub>2</sub>-Oxidation beschrieben.

Die wichtigsten sind die hochoberflächensensitiven Eisenkatalysatoren (T>600°C), welche beispielsweise bei der Verarbeitung von Röstgasen verwendet werden, die stark schwankende und sehr hohe SO<sub>2</sub>-Konzentrationen (bis 40%) enthalten.<sup>[58-63]</sup> Des Weiteren gibt es aktivkohlebasierte Systeme, die bei 50-80°C und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen <1% als Adsorptionskatalysatoren fungieren, wobei verdünnte Schwefelsäure bei der periodischen Spülung des Katalysatorbetts anfällt.<sup>[64]</sup> Auch an edelmetallbasierten Systemen wird aktuell noch geforscht.<sup>[65-70]</sup> Ferner sollte Erwähnung finden, dass selbst das homogen katalysierte Bleikammerverfahren noch für Anwendung in der Rauchgasentschwefelung von Interesse ist.<sup>[71]</sup>

Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb						Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	Vla	VIIa	VIIIa
H																				-
Li <sup>[72]</sup>	Be <sup>[73]</sup>													-	C <sup>[64]</sup>	N	O	F <sup>[74]</sup>		-
Na <sup>[75]</sup>	Mg <sup>[76]</sup>													Al <sup>[75]</sup>	Si <sup>[75]</sup>	P <sup>[77]</sup>	S			-
K <sup>[75]</sup>	Ca <sup>[75]</sup>	-	Ti <sup>[78]</sup>	V <sup>[75]</sup>	Cr <sup>[78]</sup>	Mn <sup>[75]</sup>	Fe <sup>[78]</sup>	Co <sup>[77]</sup>	Ni <sup>[77]</sup>	Cu <sup>[79]</sup>	Zn <sup>[77]</sup>	Ga <sup>[80]</sup>		-	-	-	-	-	-	-
Rb <sup>[81]</sup>	Sr <sup>[74]</sup>	Y <sup>[80]</sup>	Zr <sup>[77]</sup>	Nb <sup>[78]</sup>	Mo <sup>[78]</sup>	-	Ru <sup>[65]</sup>	Rh <sup>[66]</sup>	Pd <sup>[66]</sup>	Ag <sup>[75]</sup>	-	In <sup>[80]</sup>		-	-	-	-	-	-	-
Cs <sup>[83]</sup>	Ba <sup>[75]</sup>	L <sup>[80]</sup>	-	-	W <sup>[78]</sup>	Re <sup>[78]</sup>	Os <sup>[84]</sup>	Ir <sup>[83]</sup>	Pt <sup>[66]</sup>	Au <sup>[84]</sup>	-	-	-	Pb <sup>[75]</sup>	Bi <sup>[86]</sup>	-	-	-	-	-
-	-	A																		

L <sup>[80]</sup>	La <sup>[80]</sup>	Ce <sup>[77]</sup>																		Yb <sup>[85]</sup>
A	-	-	-	-	U <sup>[85]</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Basiselement
Dotierelement
Trägermaterial

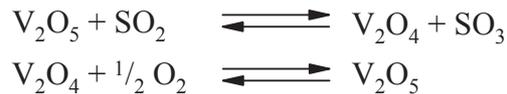
**Tabelle 2:** „Periodensystem der SO<sub>2</sub>-Oxidation“ (Der Übersicht halber wurde jedem Element nur eine Rolle sowie eine Literaturstelle zugewiesen.)

In Tabelle 2 sind die bisher in der Literatur erwähnten Elemente in Form eines „Periodensystems der SO<sub>2</sub>-Oxidation“ dargestellt.

Als Träger werden in der Literatur unter anderem Asbest,<sup>[87]</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[75]</sup> TiO<sub>2</sub> (Anatas),<sup>[78]</sup> SiO<sub>2</sub>,<sup>[75]</sup> Kieselgur,<sup>[75]</sup> MgF<sub>2</sub>,<sup>[74]</sup> Zeolithe,<sup>[61]</sup> CPG (Controlled pore glass silica)<sup>[67]</sup> und Aktivkohle<sup>[64]</sup> diskutiert.

## 1.7 Der SO<sub>2</sub>-Oxidationmechanismus an Vanadiumkatalysatoren

Der Mechanismus der SO<sub>2</sub>-Oxidation über Vanadiumpentaoxid-Katalysatoren wird in den Lehrbüchern zumeist als klassische Mars-und-van-Krevelen (MvK)-Kinetik beschrieben und vielfach vereinfacht nach folgendem Schema dargestellt:<sup>[58;88;89]</sup>



Nach dem MvK-Mechanismus muss ein Metalloxidkatalysator zunächst folgende Bedingungen erfüllen: Er muss zu schnellen Redoxzyklen in der Lage sein und das stark polare SO<sub>3</sub> muss durch SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wieder vom Reaktionszentrum verdrängbar sein. Geschwindigkeitsbestimmend für die Redoxzyklen ist hierbei der Wiedereinbau von Sauerstoffionen in das Atomgitter.<sup>[90]</sup> Ein wichtiger Parameter hierfür ist die Tammann-Temperatur, welche definiert ist als die Temperatur, bei der Gitteratome genügend kinetische Energie besitzen, um Platzwechsel durchzuführen ( $T_{\text{Tammann}} \approx \frac{1}{2} T_m$ ).<sup>[91]</sup> Diese liegt für Vanadiumpentoxid bei etwa 210°C und damit bedeutend niedriger als für viele andere Oxide.<sup>[92]</sup> Aufgrund seiner ausgeprägten thermisch induzierten „Beweglichkeit“ ist V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver beispielsweise in der Lage, die Oberfläche eines Trägers, mit dem es grob vermengt wurde, bei relativ niedriger Temperatur homogen zu überziehen.<sup>[93]</sup>

Die Turn-Over-Frequency (TOF) für die derzeit bekannten Metalloxidkatalysatoren ist dennoch sehr niedrig ( $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}(\text{SO}_2)\text{mol}^{-1}(\text{Metall})\text{s}^{-1} \approx 0,35 \text{ g SO}_3 \text{ pro Gramm an der Reaktion zugänglicher V}_2\text{O}_5\text{-Masse pro Stunde bei } 400^\circ\text{C}$ ).<sup>[78]</sup> Zur generellen Kritik des MvK-Mechanismus am Beispiel der SO<sub>2</sub>-Oxidation sei auf Vannice et al. verwiesen.<sup>[94]</sup>

Seit den 1930er Jahren ist bekannt, dass das Hinzufügen von Alkalikationen zur Vanadiummasse zur Bildung eines flüssigen Films auf der Oberfläche des Trägers (Kieselgur – 2-5m<sup>2</sup>/g<sup>[95]</sup>) führt, welcher über eine höhere Aktivität als reines Vanadiumoxid verfügt.<sup>[96]</sup> Die Schmelze besteht aus Pyrosulfaten, in denen Vanadiumverbindungen und die Reaktanden gelöst sind. Damit war der Schwefelsäurekatalysator der erste bekannte „Supported liquid phase“ (SLP) – Katalysator.<sup>[97]</sup> Die Eigenschaft der Pyrosulfate, im geschmolzenem Zustand selbst schwerlösliche Oxide unter Sulfatbildung zu lösen, findet unter anderem auch als „Saurer Aufschluss“ in der chemischen Analytik Verwendung.<sup>[98]</sup> Durch Einstellen der Porenradienverteilung,<sup>[99]</sup> des Vanadiumgehalts  $x_{\text{V}_2\text{O}_5}$ <sup>[100;101]</sup> sowie der eingesetzten

Alkalikationen<sup>[102;103]</sup> kann das Schmelzverhalten dieser Mischungen und damit die niedrigste potentielle Einsatztemperatur stark beeinflusst werden. Für den Einfluss von Alkalipromotoren auf die Tammanntemperatur von  $V_2O_5$  sei auf Fikis et al. verwiesen.<sup>[104]</sup> Multikern-NMR ( $^{51}V$ ,  $^{23}Na$ ,  $^{39}K$ ,  $^{133}Cs$  und  $^{17}O$ ) zeigen, dass die aktive Komponente aller Vanadiumkatalysatoren identisch ist und sich je nach Vorbehandlung erst bei Kontakt mit dem Reaktionsmedium formiert. Es konnten zwei  $V^{5+}$  - Spezies, die im Katalysator vorkommen, identifiziert werden. Zunächst findet sich tetrahedral gebundenes  $V^{5+}$  auf der Oberfläche des Trägers, welches allerdings, wie Messungen zeigen, katalytisch inaktiv ist. Weiterhin findet sich in der Schmelze verzerrt oktaedrisch gebundenes  $V^{5+}$  in Form von Oxosulfatovanadaten (siehe Abbildung 7). Der Oligomerisierungsgrad dieser Oxosulfatovanadate ist eine Funktion des Vanadiumgehalts der Schmelze  $x_{V_2O_5}$ . Bei  $V_2O_5$ -Gehalten  $> 0,1$  beginnen die  $[V^VO_2SO_4^-]$ -Ionen unabhängig vom eingesetzten Alkalikation zu  $[(V^VO)_2O(SO_4)_4^{4-}]$ -Ionen zu dimerisieren und schließlich zu  $[(V^VO_2SO_4)_n^{n-}]$ -Ionen zu oligomerisieren. Bei hohen  $V_2O_5$ -Gehalten gehen die Komplexe schließlich in sauerstoffverbrückte tetraedrische  $[V^VO_4]$ -Ketten über.<sup>[105]</sup> Weitere Belege sprechen für die Existenz eines dimeren Oxosulfatovanadats. Im Phasendiagramm des Systems  $Cs_2SeO_7-V_2O_5$  findet sich bei  $x_{V_2O_5} = 0,33$  ein lokales Schmelzpunktsmaximum ( $412^\circ C$ ) welches mit einer Phase der Zusammensetzung  $2Cs_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$  korrespondiert. IR-Spektroskopische Untersuchungen, EDS- und XRD-Messungen (Abbildung 7) der erstarrten Schmelze zeigten, dass hierbei  $Cs_4(VO)_2O(SO_4)_4$  gebildet wird.<sup>[101;106]</sup> Ferner wird dies durch Ramanmessungen der flüssigen Schmelze bestätigt.<sup>[107]</sup>

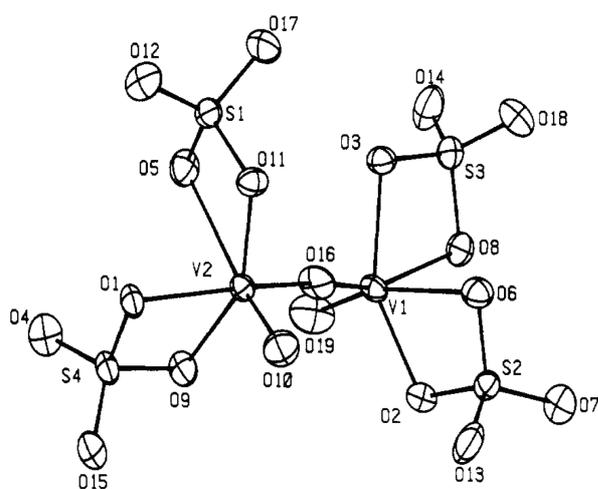


Abbildung 7: Aus der Kristallstruktur bestimmte Form des  $[(V^VO)_2O(SO_4)_4^{4-}]$ -Ions.<sup>[106]</sup> Deutlich zu erkennen ist die für die Oxosulfatovanadate typische verzerrt oktaedrische Struktur

Je nach Katalysator und Prozessbedingungen leicht verschoben findet sich in der Arrheniusauftragung bei etwa 400°C ein Sprung in der Aktivierungsenergie, der mit dem Einbruch der katalytischen Aktivität einher geht. ESR-Messungen und Filtrationsversuche zeigen, dass das Einbrechen der Aktivität mit dem Auskristallisieren von niedervalenten Vanadiumverbinden aus der Schmelze korreliert. Die ESR-Messungen zeigen außerdem, dass bei Temperaturen über 400°C  $V^{4+}$ -Spezies wie  $[V^{IV}O(SO_4)_2]^{2-}$  und  $[V^{IV}O(SO_4)_2]_n^{2n-}$  in der Schmelze gelöst sind, während bei Temperaturen  $< 400^\circ\text{C}$  festes  $\beta\text{-V}^{IV}\text{OSO}_4$  anfällt.<sup>[108]</sup> Durch Filtration konnten bei Temperaturen unterhalb von 400°C kristalline  $V^{4+} / V^{3+}$ -Verbindungen aus der Schmelze isoliert werden.<sup>[109]</sup> Die Gesamtkonzentration von  $V^{4+}$ -Spezies steigt bei Temperaturen  $< 400^\circ\text{C}$  sprunghaft an.<sup>[105]</sup> Hieraus lässt sich schließen, dass die Reoxidation bei tiefen Temperaturen nicht mehr hinreichend schnell abläuft. Es kommt zu einer Anreicherung niedervalenter Vanadiumspezies, das Löslichkeitsprodukt wird überschritten und die Schmelze verarmt an Vanadium, was schon, bevor sie in den Poren des Trägers erstarrt, zur Deaktivierung führt.

Durch Korrelation der Aktivität mit der  $V^{5+}$ -Ionenkonzentration (sog. Boreskovplot) verschwindet der Aktivierungsenergiesprung in der Arrheniusauftragung, womit gezeigt werden kann, dass der eigentliche katalytische Zyklus ohne Wechsel der Oxidationsstufe am Vanadium vonstatten geht.<sup>[105]</sup>

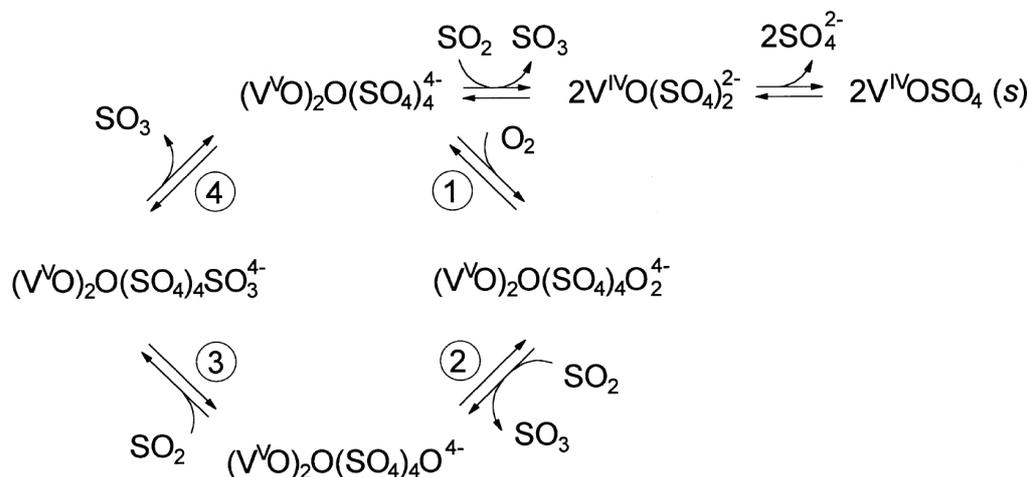


Abbildung 8: Mechanismus der  $\text{SO}_2$ -Oxidation nach Lapina et al.<sup>[105]</sup>

Ein solcher Mechanismus, in welchem niedervalente Vanadiumspezies nur als Teil der den Katalysator deaktivierenden Nebenreaktion vorkommen, wurde von Lapina et al. formuliert, (siehe Abbildung 8).<sup>[105]</sup>

## 1.8 Selen und Schwefel

Laut Lapina et al. ist, wie schon in Abschnitt 1.7 ausgeführt, die katalytisch aktive Komponente bei der katalytischen  $\text{SO}_2$ -Oxidation ein bei bestimmten  $\text{V}^{5+}$  - Konzentrationen in der Pyrosulfatschmelze vorliegendes dimeres  $[(\text{V}^{\text{VO}})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ -Ion.<sup>[105]</sup> Bei tieferen Temperaturen wirken mehrere Effekte zusammen und bedingen eine Deaktivierung des Katalysators, nämlich die Reduktion des Katalysators, die Solidifikation / Viskositätszunahme der Schmelze und die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts niedervalenter Ionen, also deren Kristallisation aus der Schmelze.

Die Sulfate und Selenate zeigen in weiten Teilen analoge Eigenschaften. In der Literatur finden sich neben den Analoga vieler  $\text{S}^{\text{VI}}$ -Verbindungen auch Beispiele für gemischte  $\text{S}^{\text{VI}}\text{Se}^{\text{VI}}$ -Verbindungen, wie etwa  $\text{H}_2\text{SSeO}_7$  und die korrespondierenden Salze,<sup>[110]</sup> oder Strukturen vom Typ  $\text{Na}_x\text{Me}^{\text{II}}_x\text{Me}^{\text{III}}_{2-x}(\text{SO}_4)_{3-y}(\text{SeO}_4)_y$ <sup>[111]</sup>. Ferner finden sich in der *Chemical Abstract Services*-(CAS)-Datenbank zahlreiche Vanadiumselenate, wie etwa  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit der CAS-Nr: 1292809-68-7.

In einer Publikation von Mastikhin et al. wurden z.B.  $\text{KVO}(\text{SeO}_4)_2$  und Pyroselenate präpariert, um diese als Schwefelsäuremodellkatalysatoren einzusetzen. In der Schmelze wurden sie dann mittels  $^{77}\text{Se}$ -NMR untersucht.<sup>[112]</sup> Es wäre denkbar, dass auch Ionen vom Typ  $[(\text{V}^{\text{VO}})_2\text{O}(\text{SO}_4)_{4-x}(\text{SeO}_4)_x]^{4-}$  oder ähnlich aufgebaute Ionen in der Schmelze stabil sind. Sollten diese molekularen Strukturen katalytische Aktivität sowie eine gute Löslichkeit in der Schmelze aufweisen, könnte der Vanadiumgehalt der Schmelze erhöht werden, ohne dass sich inaktive Vanadium-Cluster höherer Ordnung bilden. Ferner könnte das Ausfallen niedervalenter Ionen durch konkurrierende Komplexbildung unterdrückt werden.

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit in drei von PraktikantInnen ausgeführten Seitenprojekten ausgelotet, ob es möglich ist, solche Verbindungen zu präparieren, und ihr Einfluss auf die katalytische Aktivität von Vanadiumkatalysatoren bestimmt. Im Folgenden soll kurz auf einige Vorüberlegungen, eingegangen werden.

1) Die Dotierung einer reinen Schmelze mit einer Fremdschmelze führt in erster Näherung - da es sich um ein kolligatives Phänomen handelt - zu einer Gefrierpunktserniedrigung nach:

$$\Delta T = \left( \frac{RT^{*2}}{\Delta_{sm}H} \right) * x_B$$

**Formel 1: Gefrierpunktserniedrigung idealer Lösungen. Molenbruch der Dotierung  $x_B$ , Schmelzenthalpie der reinen Schmelze  $\Delta_{sm}H$  und Schmelzpunkt der reinen Schmelze  $T^*$ .<sup>[48]</sup>**

2) Schwefelsäure ist eine stärkere Säure als Selensäure und daher in der Lage, diese aus ihren Salzen auszutreiben, was zum Austreiben der Selenate aus dem Katalysator führen könnte. Eine Möglichkeit zur Herstellung von Selensäure ist gegeben nach:



	pK <sub>S1</sub>	pK <sub>S2</sub>		pK <sub>S1</sub>	pK <sub>S2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3	1,96	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,81	7,20
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	-0,5	1,96	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2,62	8,32

**Tabelle 3: pK<sub>S</sub>-Werte einiger Chalkogen-Sauerstoffsäuren<sup>[58;114]</sup>**

2) Selensäure ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Schwefelsäure. Daher ist es möglich, dass es zwischen SO<sub>2</sub> und SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> / SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zu einer möglicherweise irreversiblen Redoxreaktion kommt. Siehe hierzu auch den Ausschnitt aus dem Potentialdiagramm der Chalkogene in Tabelle 4 und das angefügte Zitat.

		O <sub>3</sub>	2,075V	O <sub>2</sub>	1,229V	H <sub>2</sub> O
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,158V	SO <sub>2</sub>	0,5V	S <sub>8</sub>	0,144V	H <sub>2</sub> S
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,15V	SeO <sub>2</sub>	0,74V	Se	-0,4V	H <sub>2</sub> Se

**Tabelle 4: Potentialdiagramm einiger Oxidationsstufen von Sauerstoff, Schwefel und Selen in wässriger Lösung bei pH = 0<sup>[58]</sup>**

„Im Gegensatz zum Se<sup>VI</sup> lässt sich Se<sup>IV</sup> bereits mit SO<sub>2</sub> in schwefelsaurer Lösung zu elementarem Se reduzieren.“<sup>[113]</sup>

3) Während bei Schwefel die S<sup>6+</sup>-[Ne]-Edelgaskonfiguration am stabilsten ist, bevorzugt Selen die vierwertige [Ar]-3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>-Konfiguration. Hierdurch bedingt kann es im Gegensatz zu den thermisch sehr stabilen Sulfaten zu einer thermischen Zersetzung der Selenate unter Reaktionsbedingungen kommen.<sup>[58]</sup> Dem widerspricht Lehner et al. in zwei Publikationen, in

denen die thermische Oxidation von Seleniten zu Selenaten unter atmosphärischen Bedingungen beschrieben ist.<sup>[115;116]</sup>

4) „Ein durch thermische Zersetzung von  $K_2SeS_2O_{10}$  +  $K_2S_3O_{10}$  erhaltenes Produkt aus  $K_2SeSO_7$ , und  $K_2S_2O_7$  wurde im Rohr einer Trockenpistole unter normalem Druck in einem Röhrenofen schnell erhitzt. Bei  $\approx 440^\circ C$  schmolz die Substanz klar und erstarrte nach einiger Zeit wieder. Wie die Analyse ergab, bestand der Rückstand aus  $K_2SO_4$  mit noch rund 0,5%  $K_2SeO_4$ “<sup>[113]</sup>

## 1.9 Zielsetzung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war die Suche nach neuen Systemen für die heterogen katalysierte Oxidation gasförmigen Schwefeldioxids.

Die Motivation, an der Optimierung der technischen Schwefelsäureproduktion zu arbeiten, lässt sich vielfältig begründen. Hier soll vor allem auf die ökologischen und legislativen Aspekte eingegangen werden.

Der weitaus größte Teil der weltweiten anthropogenen  $SO_2$ -Emissionen von geschätzten  $120 Mt/a$ <sup>[117]</sup> entsteht durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe; aber auch die Schwefelsäureproduktion trägt mit einer  $SO_2$ -Emission von etwa 2kg pro Tonne Schwefelsäure hierzu bei.

Anwendung	c [Nppm]	Mindestrückhalt an S*
Verbrennungsanlage (Wirbelschichtfeuerung)	130	75%
Steinkohlekraftwerk	480	-
Kraftwerke (Sonstige Brennstoffe)	370	-
Doppelkontaktverfahren	250	99,8%
Clausanlage	-	98%
Rauchgasentschwefelung (Stand der Technik)	40 - 80 <sup>[63;89;121;122]</sup>	-

**Tabelle 5: Gesetzliche Grenzwerte für die  $SO_2$ -Emission großtechnischer Anlagen in Deutschland**

Tabelle 5 fasst die wichtigsten Eckdaten der TA-Luft und der Großfeueranlagenverordnung zusammen. Man erkennt, dass die maximalen derzeit zulässigen Abgaskonzentrationen von  $SO_2$  weit über dem Stand moderner Rauchgasentschwefelungsanlagen liegen.

\* Sofern der Grenzwert im Abgas mit *verhältnismäßigem Aufwand nicht eingehalten werden kann*, gilt der Mindestrückhalt an schwefelhaltigen Verbindungen als legale Obergrenze für Emissionen<sup>[18;118-120]</sup>

Zwar sinken die jährlichen SO<sub>2</sub>-Emissionen in Deutschland bedingt durch neue Technologien zur Rauchgasentschwefelung und den Rückgang der Montanindustrie beständig (siehe hierzu Abbildung 9). Dennoch besteht eine Deckungslücke zum Thematische-Strategie-Szenario (TSZ) der Bundesregierung, welches maximale SO<sub>2</sub>-Emissionen von 267kt SO<sub>2</sub>/a ab dem Jahr 2020 vorsieht.<sup>[123]</sup> Auch in den USA wurden 2010 die zulässigen atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Grenzwerte erstmals seit über 40 Jahren verschärft.<sup>[124]</sup> Daher ist in der EU und in Deutschland ebenfalls mit schärferen Umweltauflagen bezüglich SO<sub>2</sub> zu rechnen.

### Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>)-Emissionen nach Quellgruppen

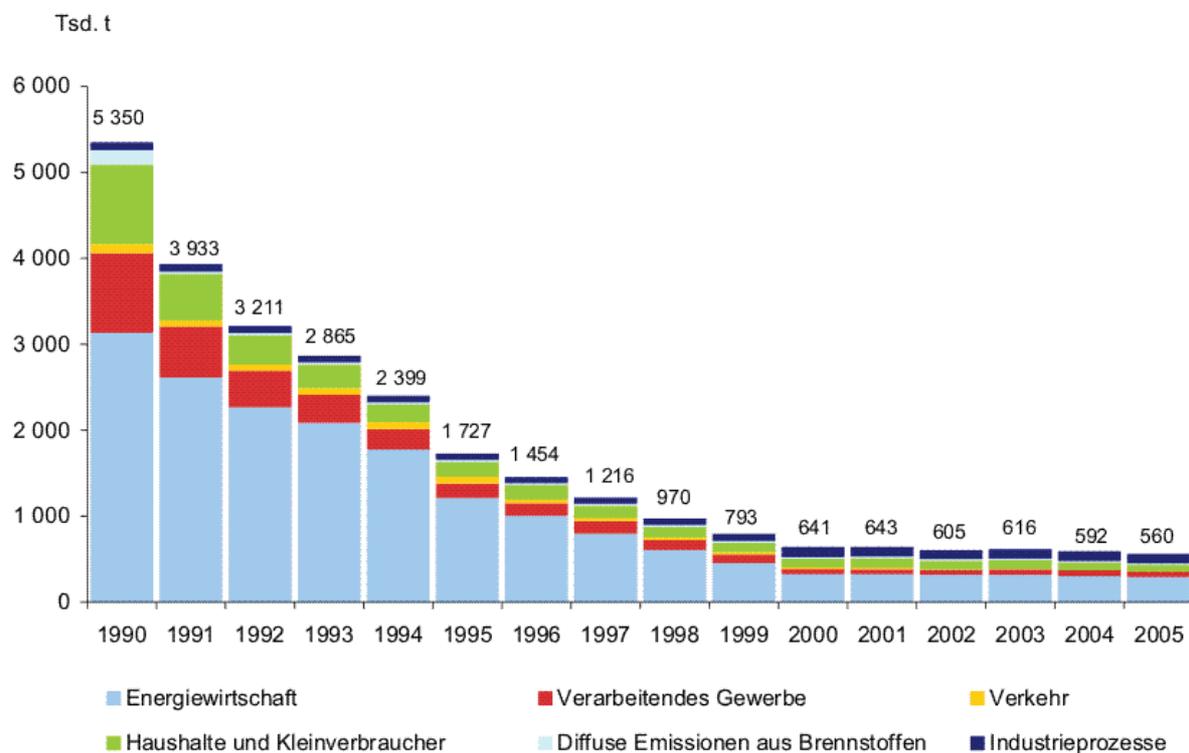
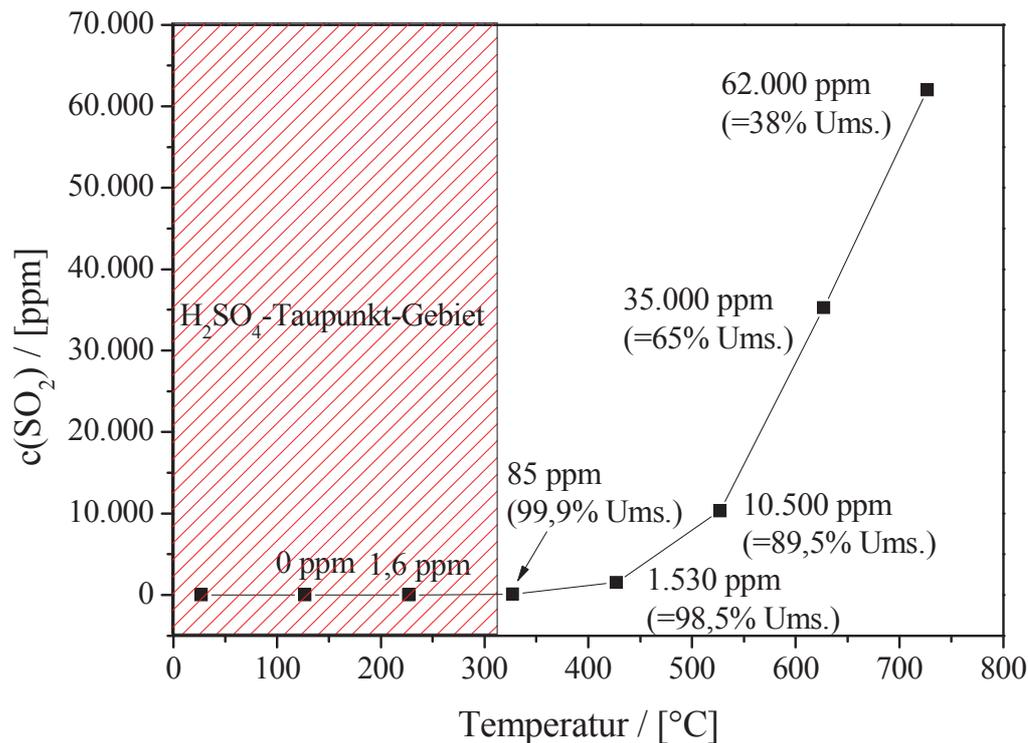


Abbildung 9: SO<sub>2</sub>-Emissionen in Deutschland im Zeitraum von 1990 bis 2005<sup>[123]</sup>

Um die SO<sub>2</sub>-Emissionen einer Doppelkontakanlage weiter zu senken, könnte beispielsweise ein dritter Absorber installiert werden oder ein anderer Abgasreinigungsschritt nachgeschaltet werden. Beides verursacht enorme Kosten, insbesondere wenn hierbei aus dem eingesetzten Rohstoff kein Wertprodukt entsteht, sondern stattdessen Prozessabwässer und zu deponierende Stoffe anfallen.

Eine Alternative hierzu lässt sich anhand von Abbildung 10 auf der folgenden Seite diskutieren.



**Abbildung 10:** Gleichgewichtskonzentration von SO<sub>2</sub>, ausgehend von  $c_0(\text{SO}_2) = 10\%$  und  $c_0(\text{O}_2) = 10,9\%$ . Zur Berechnung des Umsatzes siehe Anhang 6.6

Zu sehen ist die temperaturabhängige thermodynamische Gleichgewichtslage von SO<sub>2</sub> ausgehend von einer 10% SO<sub>2</sub> und 10,9% O<sub>2</sub> enthaltenen Gasmischung. Man sieht, dass bei tiefen Temperaturen die Abluftkonzentration von SO<sub>2</sub> rapide sinkt, So hätte eine bei 350°C das Gleichgewicht erreichende Kontaktanlage in etwa den gleichen Umsatz wie ein moderner bei 430°C betriebener Doppelkontaktreaktor und läge weit unter dem aktuell vorgeschriebenen SO<sub>2</sub>-Grenzwert von 250ppm. Eine bei diesen Temperaturen am Gleichgewicht arbeitende Doppelkontakanlage wäre nahezu emissionsfrei. Von diesem Standpunkt aus betrachtet erscheint es sinnvoller, an Katalysatoren zu forschen, welche in der Lage sind, SO<sub>2</sub> bei tieferen Temperaturen genügend rasch zu oxidieren, als mit stetig steigendem Prozess- und Entsorgungsaufwand das Restgas zu filtern. Solche Katalysator-Systeme hätten noch weitere Vorteile; So wären sie auch als Zündschichten in den ersten Horden bestehender Anlagen einsetzbar, sodass diese bei tieferen Temperaturen angeströmt werden könnten. Hierdurch wäre es möglich, die Reaktoren mit höheren Eduktkonzentrationen zu fahren, also höhere Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen. Ferner könnte ein größerer Prozentsatz der hierbei freigesetzten Reaktionswärme zur Energiegewinnung genutzt werden.

Die tiefstmöglichen sinnvollen Einsatztemperaturen für SO<sub>2</sub>-Oxidationskatalysatoren werden durch den Taupunkt von Schwefelsäure bestimmt. Dieser liegt abhängig von der Gaszusammensetzung bei etwa 320°C.<sup>[125]</sup> Unterhalb dieser Temperatur bilden sich für Reaktor und Katalysator schädliche Kondensate.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Suche nach neuen und verbesserten Katalysatorsystemen für die Oxidation von SO<sub>2</sub>. Der hierzu im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Ansatz beruht auf dem Einsatz von Hochdurchsatzmethoden. Mit Hilfe von Sol-Gel-Techniken sollen Mischoxidkatalysatoren synthetisiert und diese dann in einem ersten schnellen Rasterungsschritt mittels Infrarotthermographie und anschließend mittels UV-VIS-Spektroskopie in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Zeigen neue Systeme hierbei Aktivität, so sollen diese durch Variation von Mischungsverhältnissen und Synthesebedingungen sowie durch das Hinzufügen von Dotierelementen weiter optimiert werden.

## 2 Eigene Ergebnisse

Die Kapitel „Eigene Ergebnisse“ und „Experimenteller Teil“ sind in gleicher Weise aufgebaut. D.h. werden unter Punkt 2.1 Ergebnisse beschrieben, so finden sich die zugehörigen experimentellen Details oder ein Verweis auf diese unter Punkt 3.1. Hierbei ist zu beachten, dass der Experimentelle Teil umfangreicher ist, so ist beispielsweise unter Punkt 3.1.1.1 eine Vorgehensweise beschrieben, ohne dass sich im Kapitel „Eigene Ergebnisse“ ein korrespondierender Punkt 2.1.1.1 findet.

Das Kapitel „Eigene Ergebnisse“ ist in 4 Bereiche untergliedert:

- 2.1 Messaufbauten und Kalibration
- 2.2 Synthese
- 2.3 Aktivitätsmessungen
- 2.4 Entwickelte Systeme

### 2.1 Messaufbauten und Kalibration

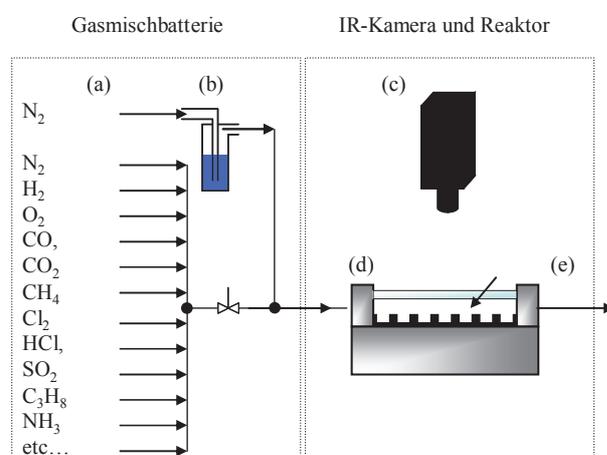
Wesentlich für die Qualität der gemessenen Daten ist der Nachweis, dass die Messaufbauten, mit welchen die Daten aufgenommen wurden, korrekte und reproduzierbare Ergebnisse liefern. Daher beginnt das Kapitel „Eigene Ergebnisse“ mit der Beschreibung der Aufbauten und den Testreihen zur Funktionsprüfung und Kalibration der IR-Thermographie, des UV-VIS-Messstands und der TGA/DSC.

#### 2.1.1 IR-Thermographie

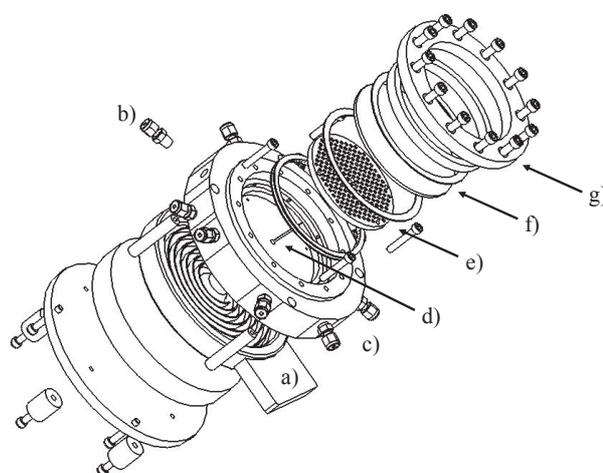
##### 2.1.1.1 Aufbau des Infrarotthermographie-Messstandes

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete ecIRT-Messstand wurde bereits mehrfach in vorherigen Arbeiten<sup>[18;126-128]</sup> sowie in einem während dieser Dissertation entstanden Übersichtsartikel<sup>[46]</sup> detailliert beschrieben. Daher wird an dieser Stelle nur kurz der prinzipielle Messaufbau anhand von Abbildung 11 und Abbildung 12 skizziert, außerdem

werden die Änderungen, welche für die Messung in korrosiver Atmosphäre am Aufbau vorgenommen wurden, beschrieben.



**Abbildung 11:** Schemazeichnung des IR-Reaktorbaus. Gezeigt werden die Gasanschlüsse für die Mischung von bis zu 8 Gasen (a), eine Waschflasche, die zum Einführen verdampfbarer Komponenten wie Wasser, Cyclohexen oder Thiophen in den Gasstrom genutzt wird (b), die IR-Kamera mit PtSi-Detektor der Firma Thermosensorik (c) und der Inconel-Reaktor (d) (siehe Abbildung 12 Explosionszeichnung). Das Abgas (e) kann entweder analysiert werden – etwa via UV-VIS-Spektroskopie – oder es wird mit KOH neutralisiert



**Abbildung 12:** Explosionszeichnung des *Inconel*-Reaktors mit Heizwendel (a), einem der 8 Gaseinlässe (b), Reaktorblock (c), Aussparung für das Thermoelement (d), Bibliotheksplatte aus Schiefer mit 206 Aussparungen für die Katalysatoren (e), IR-transparenter Saphirscheibe (f) und Dichtungsringen (g)

Da während der dieser Arbeit vorausgehenden Diplomarbeit Korrosionserscheinungen am IR-Reaktor auftraten,<sup>[18]</sup> wurde dieser durch einen neuen Aufbau aus *Inconel*- und *Hastelloy*-Stählen ersetzt. Mit der räumlichen Abgrenzung der Massendurchflussregler für korrosive Gase, einer verbesserten Leckabdichtung, der Vortrocknung des Stickstoffs mittels Molsieb und der Neutralisation aller Abgase mit KOH-Lösung konnten die Korrosionserscheinungen auf ein Minimum reduziert werden. Der neue Reaktor ist hierbei nicht nur korrosionsstabiler, sondern zeichnet sich auch durch eine verbesserte Temperaturstabilität aus. Dies ermöglichte erstmals Messungen bei Reaktortemperaturen von bis zu 450°C.

Mithilfe des verbesserten Aufbaus wurden insgesamt 43 Messungen an IR-Bibliotheken durchgeführt. Die wichtigsten hierbei entstandenen Ergebnisse sind in Abschnitt 2.3.1 zusammengefasst. In Abschnitt 3.1.1.2 ist die Präparation der IR-Bibliotheksplatten beschrieben.

## 2.1.2 Aufbau und Testung des UV-VIS-Messtands

### 2.1.2.1 Aufbau des UV-VIS-Messtands

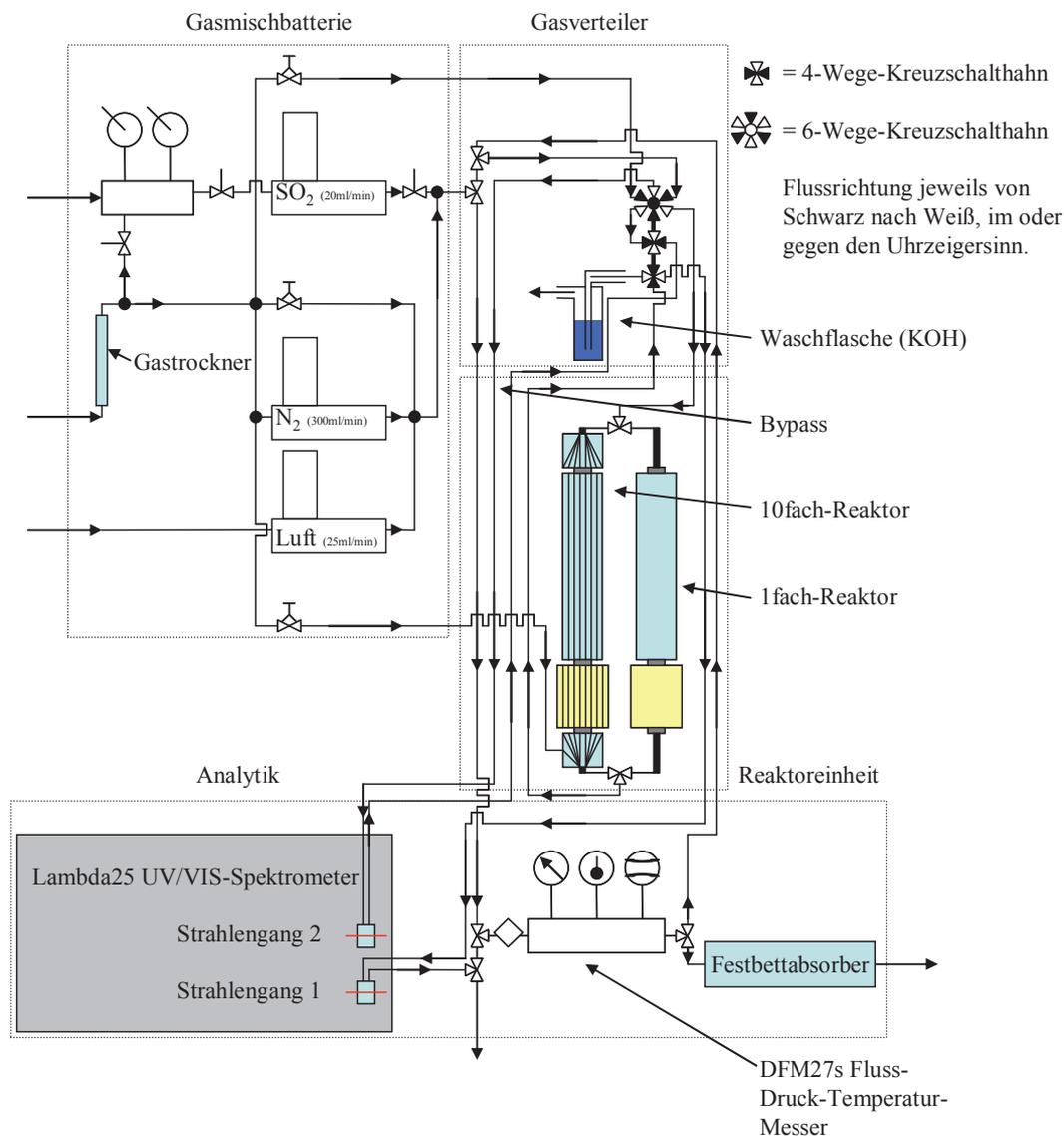
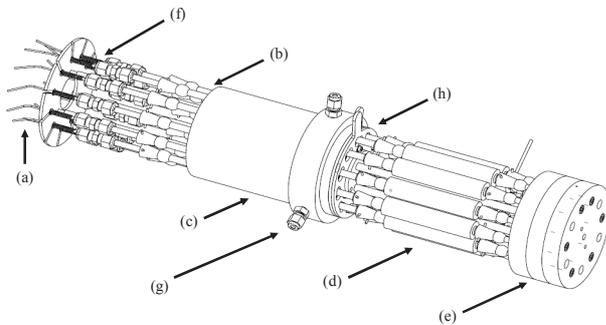


Abbildung 13: Schemazeichnung des für die Katalysortestung entwickelten Messtands

Der folgende Abschnitt beschreibt den für die Katalysortestung entwickelten Messtand. Hierbei soll nicht nur ein Überblick über den prinzipiellen Aufbau gegeben werden, sondern vor allem gezeigt werden, welche Art Messungen mit einem derartigen Aufbau prinzipiell möglich sind und welcher Grad an Genauigkeit sowie Reproduzierbarkeit erreicht werden kann.

Abbildung 13 zeigt eine Schemazeichnung des aktuell verwendeten Messaufbaus. Der Aufbau umfasst vier Bereiche:

- In der Gasmischbatterie wird das Prozessgas mithilfe von Massenflussreglern angemischt.
- Über den Gasverteiler werden die einzelnen Reaktoren und Analyseapparaturen angesteuert. Die Besonderheit des Aufbaus liegt darin, dass nicht ein, sondern zwei Gasströme parallel verarbeitet werden: das Prozessgas und ein Stickstoffstrom, welcher automatisch die aktuell nicht genutzten Teile des Aufbaus spült und es ermöglicht, Anlagenteile während des laufenden Versuchs auszutauschen und zu reinigen, ohne zunächst das Experiment zu stoppen.
- Die Reaktoreinheit besteht aus zwei Reaktoren, einem 10fach-Strömungsrohrreaktor (Siehe Schemazeichnung in Abbildung 14), welcher die sequenzielle Messung von bis zu acht Proben gestattet, und einem einfachen Strömungsrohrreaktor. Um das bei der Konversion freigesetzte  $\text{SO}_3$  zu neutralisieren, sind den Reaktoren Kartuschen mit Haushaltszucker nachgeschaltet, die das  $\text{SO}_3$  in Form von verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  binden.
- Die Analytik besteht aus einem UV-VIS-Spektrometer mit zwei Durchflussküvetten und einem Instrument, das die Temperatur, den Druck und den Massenfluss des Prozessgases protokolliert.
- Das die Anlage verlassende Abgas wird je nach Auslass mittels KOH-Lösungen oder Festbettabsorbentien gefiltert, sodass auch bei einem Lüftungsausfall kein  $\text{SO}_2$  entweichen kann.



**Abbildung 14: Schemazeichnung des 10fach-Strömungsrohrreaktors**

Abbildung 14 zeigt eine Schemazeichnung des 10fach-Strömungsrohrreaktors (Technische Zeichnungen im Anhang 6.11). Vom Gaseinlass (a) ausgehend strömt das Gas zunächst durch die Quarzrohre (b), die symmetrisch im Reaktorblock aus Aluminium (c) angeordnet sind. Eines der Rohre enthält eine Referenz, eines ist leer bzw. enthält Inertmaterial und die anderen acht Rohre sind mit den zu vermessenden Katalysatoren bestückt. In einem elften nicht angeschlossenen Strömungsrohr ist das Regelthermoelement untergebracht. In den Zuckerabsorbentien (d) wird das bei der Umsetzung entstandene  $\text{SO}_3$  abgefangen. Durch den

Gassammler (e), in welchem 10 Kugelventile eine Rückvermischung der Stoffströme verhindern, kann das Abgas der Prozessanalytik zugeführt werden. Die Abdichtung des Reaktorblocks erfolgt über eine mit Muttern anpressbare Scheibe, welche Druck auf die Federn (f) ausübt, die ihn gleichmäßig auf die Glasschliffe verteilen. Über die Drucklufteinlässe (g) kann der Reaktor mit Druckluft gekühlt werden. Im Betrieb schließen die Blenden (h) den Reaktor passgenau ab, um Konvektion zu vermeiden.

Für einen genaueren Überblick über den Reaktoraufbau sei auf den Experimentellen Teil Abschnitt 3.1.2.1 verwiesen.

### **Zucker als Absorptionsmittel für SO<sub>3</sub>**

Der Einsatz von Absorbern hinter den Reaktoren war nötig, da durch die Umsetzung entstehendes SO<sub>3</sub> in Form von Tröpfchen- und Nebelbildung die UV-VIS-Spektroskopie empfindlich störte. Um diese Störung zu neutralisieren, hätte entweder die gesamte Analytik konstant auf Temperaturen > 320°C gehalten werden müssen, um Schwefelsäurekondensation zu verhindern, oder das sich bildende SO<sub>3</sub> müsste aus dem Gasstrom ausgesondert werden. Da SO<sub>3</sub> bei solch hohen Temperaturen ein äußerst aggressives Medium darstellt, wurde nach Lösungen zur SO<sub>3</sub>-Absorption gesucht. Versuche, SO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> mit Hilfe einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, Gasfiltern und Karbonaten zu trennen verliefen negativ. Daher wurde versucht, SO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> anhand ihrer unterschiedlichen Affinität zu Wasser zu trennen. Die Bildungs- wie auch die Solvatations-enthalpie von Schwefelsäure sind hoch genug um Kohlenhydrate zu verkohlen, ihnen also Wassermoleküle zu entziehen. Dabei verfärbt sich der Zucker schwarz (siehe Abbildung 15). Daher wird SO<sub>3</sub> beim Durchströmen eines mit handelsüblichem Haushaltszucker gefüllten Absorbers quantitativ in verdünnte Schwefelsäure umgewandelt, und vom umgebenden Zucker aufgesogen, während die anderen Gase, wie etwa SO<sub>2</sub>, den Absorber ungehindert passieren.



Abbildung 15: Verbrauchter Zuckerabsorber des Einfach-Strömungsrohrreaktors

Abbildung 15 zeigt einen solchen stark verbrauchten aber immer noch einen quantitativen Rückhalt gewährenden Absorber. Deutlich kann man optisch erkennen, wann der Absorber gewechselt werden muss. Limitiert wird der Einsatz der Zuckerabsorber durch zwei Faktoren: Erstens steigt der Gegendruck der Absorber mit steigender  $\text{SO}_3$ -Beladung, da sich der Zucker hierbei in eine zähe, schwarz-braune und leicht nach Karamell riechende Masse verwandelt. Dem Ansteigen des Gegendrucks kann entgegengewirkt werden, indem der Zucker mit inerten Füllmaterialien wie etwa Sand vermennt wird, hierdurch sinkt allerdings auch die Beladungskapazität der Absorber.

Der zweite Punkt, den man nicht außer acht lassen sollte ist, dass  $\text{SO}_3$  auch ein starkes Oxidationsmittel darstellt, als Konkurrenzreaktion zur Hydrolyse des  $\text{SO}_3$  könnte also auch die Oxidation des Zuckers unter  $\text{SO}_2$ -Rückbildung auftreten, was beim Erhitzen von Zucker mit quantitativen Mengen an konzentrierter Schwefelsäure (sog. Zuckerpilz) auch beobachtet wird.<sup>[58]</sup> Daher sollten die Absorber nicht übermäßig beladen werden, damit auch im Eingangsbereich ein Überschuss an unverbrauchtem Zucker verbleibt.

### 2.1.2.2 Funktionsprüfung des Lambda25-Spektrometers

Die Überprüfung der Korrektheit der vom Spektrometer gemessenen Daten erfolgte mittels eines Kalibrierstandards der Firma Hellma (1271 – DKD-K-42701 – 2010-04). Die eingestellten Geräteparameter finden sich im Experimentellen Teil unter Punkt 3.1.2.2.

#### 1) Überprüfung des Strahlengangs bei 500 nm mit dem Leerfilter F0:

Filter	Transmission	500nm
Luft	Mittelwert [a.u.]	-0,00001
	Standardabweichung [a.u.]	0,00002
F0	Mittelwert [a.u.]	-0,00003
	Standardabweichung [a.u.]	0,00002

**Tabelle 6: Vergleich der Transmission zwischen freiem und durch den Filter F0 verdecktem Strahlengang**

Die Überprüfung der Durchlässigkeit der Strahlengänge bei 500 nm zeigt, dass die Küvettenhalter richtig justiert sind. Dies ergibt sich aus den in Tabelle 6 protokollierten Werten. Auch bei eingesetztem Leerfilter F0 ist die Transmission gewährleistet. Die Differenz liegt innerhalb der Standardabweichung der Messung. Daher ist der Strahlengang richtig justiert.

## 2) Überprüfung der Ordinatengenauigkeit:

In Tabelle 7 ist jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung der Absorption für die Filter F2-F4 und die Abweichung vom Kalibrierzertifikat in Prozent für die fünf für die Kalibration relevanten Wellenlängen angegeben. Der prozentuale Unterschied zwischen den im Kalibrierzertifikat für die Standards angegebenen Werten und den gemessenen Werten liegt zwischen 0,01 und 0,25%, ist also zu vernachlässigen. Daher ist die Ordinate richtig justiert.

Filter	Transmission	444nm	465nm	546.1nm	590nm	635nm
Luft	Mittelwert [a.u.]	-0,00001	-0,00003	0,00000	0,00000	-0,00001
	Standardabweichung [a.u.]	0,00002	0,00003	0,00002	0,00001	0,00002
F0	Mittelwert [a.u.]	0,00002	-0,00001	-0,00005	-0,00005	-0,00003
	Standardabweichung [a.u.]	0,00002	0,00002	0,00002	0,00001	0,00002
F2	Mittelwert [a.u.]	0,27537	0,24584	0,25354	0,27789	0,28059
	Standardabweichung [a.u.]	0,00003	0,00002	0,00002	0,00002	0,00002
	Abweichung vom Std. [%]	0,19	0,19	0,18	0,25	0,18
F3	Mittelwert [a.u.]	0,51568	0,48267	0,50129	0,55817	0,55805
	Standardabweichung [a.u.]	0,00003	0,00004	0,00003	0,00002	0,00002
	Abweichung vom Std. [%]	0,12	0,07	0,06	0,13	0,08
F4	Mittelwert [a.u.]	1,05421	0,98298	1,00807	1,06529	1,02257
	Standardabweichung [a.u.]	0,00008	0,00006	0,00003	0,00003	0,00005
	Abweichung vom Std. [%]	0,01	-0,04	0,03	0,09	0,09

Tabelle 7: Überprüfung der Ordinatengenauigkeit

## 3) Überprüfung der Wellenlängengenauigkeit:

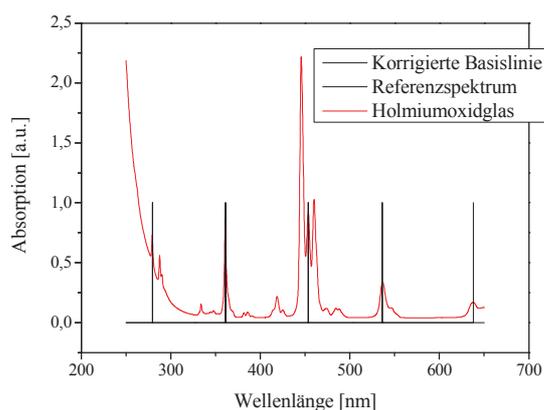


Abbildung 16: Wellenlängengenauigkeit des Lambda25-Spektrometers

Parameter	279nm	361nm	454nm	536nm	638nm
Referenzabsorptionsmaxima [nm]	279,35	360,90	453,65	536,40	637,90
Probenabsorptionsmaxima [nm]	279,4	360,9	453,6	536,4	637,8

Tabelle 8: Wellenlängengenauigkeit des Lambda25-Spektrometers

In Abbildung 16 und Tabelle 8 sind die Absorptionsmaxima des Kalibrierzertifikats und der vermessenen Probe aufgelistet. Diese liegen innerhalb der Wellenlängengenauigkeit des Lambda25-Spektrometers und der Standardabweichung des Kalibrationszertifikats übereinander. Daher ist das Gerät wellenlängengenau.

### 2.1.2.3 Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes im Hinblick auf SO<sub>2</sub> am Lambda25-Spektrometer

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ( $E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$ ) ist die Extinktion  $E_\lambda$  bei hinreichender Verdünnung direkt proportional zur Konzentration des untersuchten Mediums.<sup>[58]</sup> Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der zur Überprüfung des linearen Zusammenhangs aufgenommenen Messreihe. Dargestellt ist das Detektorsignal erstens als Funktion der Wellenlänge und zweitens als Funktion der SO<sub>2</sub>-Konzentration bei 300,4nm.<sup>[66]</sup>

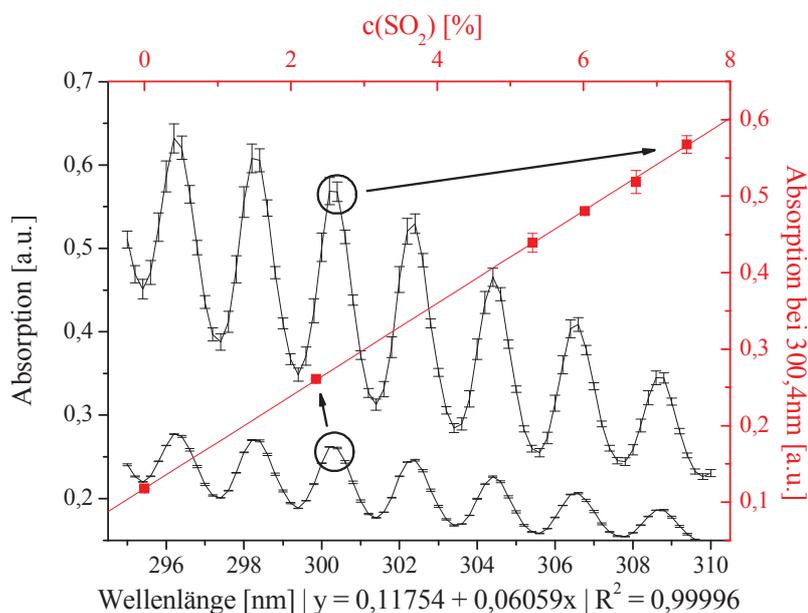


Abbildung 17: Absorption als Funktion der SO<sub>2</sub>-Konzentration

Der lineare Zusammenhang ist deutlich zu erkennen. Der Y-Achsenabschnitt resultiert aus der Grundabsorption der verwendeten QS-Küvette. Unter der Annahme eines Küvettendrucks von 1bar, eines Strahlengangs von 1cm und einer Temperatur von 25°C ergibt sich bei 300,4nm ein molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda(\text{SO}_2)$  von  $151\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Zur Abhängigkeit von  $\epsilon_\lambda(\text{SO}_2)$  von der Auflösung des verwendeten Spektrometers siehe P. Harris und H. Adam.<sup>[129]</sup>

### 2.1.2.4 Einfluss der Umgebungstemperatur und des Luftdrucks auf das Lambda25-Spektrometer

Da es sich bei dem zu detektierenden Medium um ein Gas handelt, ist das Messergebnis, welches von der Teilchendichte ( $c$ ) in der Küvette abhängt (nach Lambert Beer  $E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$ ) bedingt durch die nach  $\kappa \propto \frac{1}{c} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$  gegebene Kompressibilität  $\kappa$ <sup>[48]</sup> in erheblich stärkerem Maße als bei flüssigen Proben von äußeren Einflüssen wie Druck und Temperatur abhängig.

Hierbei wurden mehrere Effekte untersucht:

#### 1) Ist die Basislinie des Spektrometers von der Temperatur abhängig?

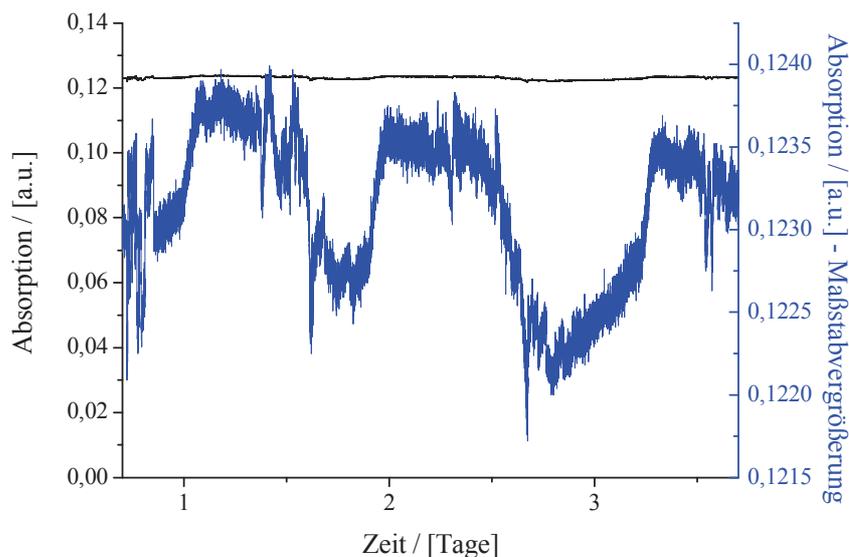


Abbildung 18: Basislinienbestimmung am Lambda25-Spektrometer

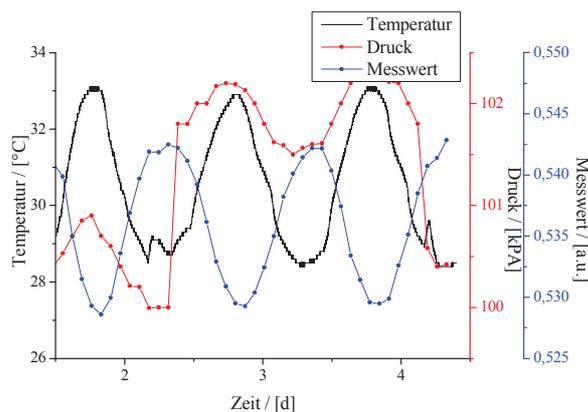
In Abbildung 18 ist die Schwankung der Basislinie als Funktion der Zeit dargestellt. Vermessen wurde die Absorption einer leeren (mit Luft gefüllten) Küvette. Deutlich sind in der Maßstabsvergrößerung die etwa 24 Stunden überspannenden Bögen zu erkennen. Da das Spektrometer, wie andere Messungen zeigen, nicht sensibel für die Helligkeit im Raum ist, wird für diesen Effekt die sich tageszeitlich ändernde Raumtemperatur verantwortlich gemacht. Aus Tabelle 9 geht allerdings hervor, dass diese Schwankung gerade einmal  $\pm 0,3\%$  des Blindwerts beträgt.

N	Mittelwert [a.u.]	Standardabweichung [a.u.]	Minimum [a.u.]	Median [a.u.]	Maximum [a.u.]
32034	0,12319	±0,00043	0,12172	0,12334	0,12399

**Tabelle 9: Statistische Evaluation der Schwankung der Basislinie als Funktion der Zeit für N = 32034 Messwerte**

Also kann gefolgert werden, dass die Basislinie nur in geringfügiger Weise von der Temperatur beeinflusst wird.

## 2) Wie groß sind die Auswirkungen von Temperatur und Druck auf den Messwert?



**Abbildung 19: Einfluss von Druck und Temperatur auf das Messsignal**

Abbildung 19 zeigt das Messsignal einer konstant mit einer Mischung aus 25Nml Luft pro Minute und 2Nml SO<sub>2</sub> pro Minute durchströmten Küvette. Man erkennt deutlich, dass Druck und Temperatur einen signifikanten Einfluss auf das Messsignal haben. Die Temperatur ist hierbei der stärker dominierende Faktor. Der Druckeinfluss könnte aufgrund des hier gezeigten Diagramms überbewertet werden; es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass der Drucksensor bei der hier gezeigten Messung vor den Reaktor geschaltet war (siehe hierzu auch den Messaufbau in Abbildung 13). Daher zeigt das Diagramm die Summe vieler vor die Messküvette geschalteter Einzelwiderstände, welche ebenfalls detektiert werden, aber keinen Einfluss auf den Küvettendruck haben. Ferner sollte beachtet werden, dass der Temperatursensor nicht im UV-Spektrometer sitzt; bedingt durch die Eigenerwärmung des Spektrometers und seine thermische Trägheit kann ein Zeitversatz zwischen der Änderung der Raumtemperatur und den hieraus resultierenden Signaländerungen auftreten.

Parameter	N	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Median	Maximum
Temperatur [°C]	1080	30,1	1,6	27,6	29,6	33,1
Druck [kPa]	1080	101,1	0,9	99,9	100,9	103,1
Messwert [a.u.]	1080	0,67848	0,00571	0,66844	0,68013	0,68832
Blindwert [a.u.]	20	0,14039	0,00008	0,14020	0,14039	0,14051

**Tabelle 10: Einfluss von Druck und Temperatur auf das Messsignal**

Ein weiterer Effekt, der hierbei auftritt, ist der Einfluss des Reaktors auf die Raumtemperatur und damit auf die Basislinie des UV-Spektrometers. Im Betrieb kann der 10fach-Reaktor eine thermische Abstrahlung von mehr als 1000 Watt erreichen (im Vergleich zu etwa 150 Watt für den einfachen Strömungsrohrreaktor), was ausreichend ist, um die nähere Umgebung zu erwärmen. Siehe hierzu auch Abbildung 20.

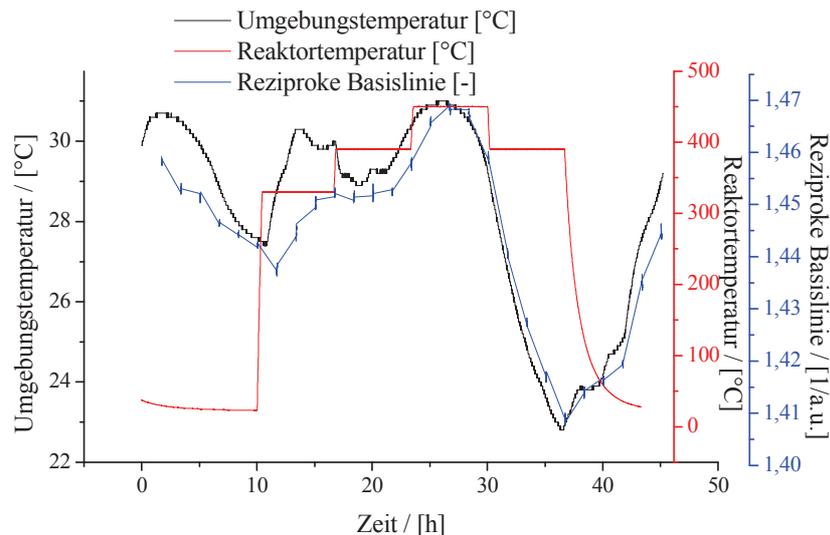


Abbildung 20: Die Umgebungstemperatur und damit das Messsignal folgen der Reaktortemperatur

### 2.1.2.5 Funktionsprüfung der Massenflussregler/-messer

Die volumetrische Überprüfung des für die Luftdosierung verwendeten Massenflussreglers (*Bronkhorst F201C-FAC-33V*) zeigte, dass dieser konstant den richtigen Fluss regelt.

Die Überprüfung des für die  $\text{SO}_2$ -Dosierung verwendeten Massenflussreglers (*Bronkhorst F-201D-FAA-99-K*) ergab, dass dieser einen erhöhten, aber konstanten Fluss einregelt. Es ergab sich bei einem eingestellten  $\text{SO}_2$ -Fluss von 2 Nml/min ein über Iodometrie bestimmter Fluss von 2,4<sub>78</sub> Nml/min (gemessen von F. Heib) bzw. 2,4<sub>88</sub> Nml/min (gemessen von Y. Pang).

Die volumetrische Überprüfung des zur Massenbilanzierung eingesetzten Massenflussmessers (*Aalborg DFM27s*) zeigte, dass dieser den Volumenstrom korrekt bemisst. Zu beachten ist hierbei, dass der Flussmesser mit einem Konversionsfaktor von 1 justiert ist, also einen Durchfluss von 2 Nml/min  $\text{SO}_2$  als 2,94 Nml/min wahrnimmt, was entsprechend berücksichtigt wurde. Die Überprüfung des Drucksensors des Massenflussmessers mittels Gegendruckvariation verlief ebenfalls positiv.

### 2.1.2.6 Reproduzierbarkeit der Messungen am 10fach-Reaktor

Zwei Punkte müssen untersucht werden, wenn man Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Messungen im 10fach-Strömungsrohrreaktor treffen will, nämlich erstens, wie gut die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse innerhalb einer Messung, also von Rohr zu Rohr ist, und zweitens, wie die Reproduzierbarkeit von Messung zu Messung ist.

#### 1. Reproduzierbarkeit innerhalb einer Messung:

Um ersteres Problem zu untersuchen wurden für eine Messung alle 10 Reaktorrohre jeweils abwechselnd mit Sand und Referenzkatalysator befüllt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in den beiden folgenden Abbildungen zu sehen.

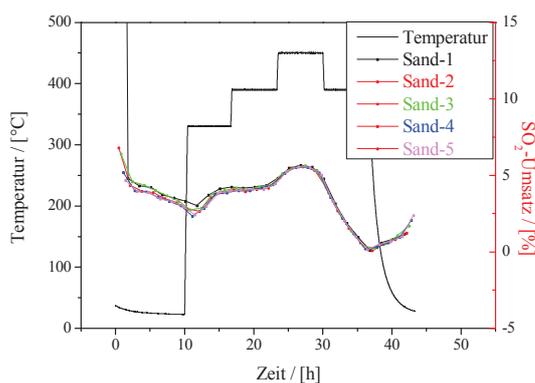


Abbildung 21: Auftragung des „Umsatzes“ der 5 mit Sand befüllten Reaktoren

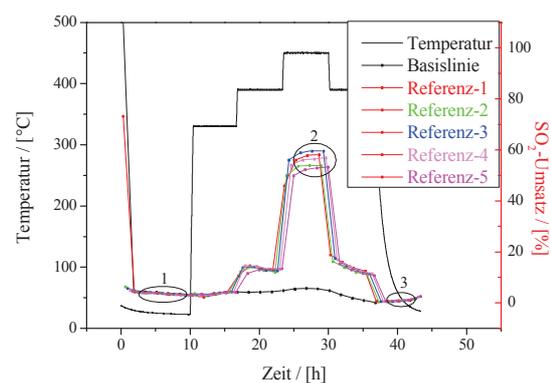


Abbildung 22: Auftragung des Umsatzes der 5 mit Referenzkatalysator befüllten Reaktoren und der Basislinie (Sand-1)

In Abbildung 21 sind die 5 Teilmessungen, in denen das Prozessgas durch die mit Sand befüllten Rohre strömte, als Funktion der Zeit aufgetragen. Deutlich erkennt man, dass es durch die Temperaturänderungen des Reaktors, die sich auf die nähere Umgebung auswirken, zu einer Änderung der Teilchendichte in der Küvette kommt, welche von der Auswertesoftware als Umsatz interpretiert wird (vergleiche Abschnitt 2.1.2.4). Man erkennt aber auch, dass diese Änderung der Teilchendichte sich sowohl langsam als auch gleichförmig für alle 5 gezeigten Messungen und damit im Analogieschluß auch für die 5 Teilmessungen, in denen die Reaktoren mit Referenzkatalysator beladen sind, vollzieht. Die

durchschnittliche Differenz zwischen der linearen Interpolation der Messung Sand-1 und den Messungen Sand-2 bis Sand-5 beträgt  $-0,17\% \pm 0,14\%$ .\*

In Abbildung 22, in welcher fünfmal der Umsatz des Referenzkatalysators als Funktion der Zeit aufgetragen ist, sind 3 Bereiche durch Kreise markiert. Der erste und der dritte Bereich dienen als Vergleich zwischen den Sand-Teilmessungen und der Vermessung der Katalysatoren.

Im ersten Bereich beträgt die durchschnittliche Differenz zwischen der linearen Interpolation der Messung Sand-1 und den Messungen Referenz-1 bis Referenz-5  $-0,24\% \pm 0,24\%$ .

Im dritten Bereich beträgt die durchschnittliche Differenz zwischen der linearen Interpolation der Messung Sand-1 und den Messungen Referenz-1 bis Referenz-5 sogar nur  $0,02\% \pm 0,03\%$ . D.h. das zugrunde liegende Basislinien-Messsignal wird nicht durch das Umschalten von Rohr zu Rohr beeinflusst und fluktuiert für Katalysatoren und Inertmaterialien in den 10 Rohren kaum, solange keine Reaktion stattfindet.

Der zweite hervorgehobene Bereich markiert die Streuung der Umsätze der Katalysatoren bei  $450^\circ\text{C}$ . Diese beträgt für den letzten Messpunkt  $51,2\% \pm 2,7\%$ ; damit ist die Streuung deutlich höher als die Streuung der Basislinien-Messsignale. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Streuung der Messsignale nicht durch Messungenauigkeiten, sondern durch real schwankende Umsätze von  $\text{SO}_2$  als unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten zustande kommt.

Vier die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussende Effekte werden im Folgenden diskutiert, nämlich die Einflüsse von Einwaage, Katalysatorschüttung, Temperatur und Druck.

Die Einwaagen von je 100mg erfolgten mit einer Toleranz von  $\pm 0,2\text{mg}$ ; also kann davon ausgegangen werden, dass Einwaage und Reaktionsgeschwindigkeit linear korrelieren und ihr Einfluss nicht signifikant ist.<sup>†</sup> Im Gegensatz zur Einwaage ist die Katalysatorschüttung, also ihre Homogenität, Schüttdichte/form/höhe weniger gut reproduzierbar. Schon geringfügige Abweichungen können zu veränderten Strömungsprofilen führen und den Druckwiderstand der Schüttung beeinflussen.

Einen qualitativen Überblick über den sehr komplexen Einfluss von Druck und Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{SO}_2$ -Oxidation<sup>[130]</sup> erhält man über eine Abschätzung: Die Temperaturkonstanz des Reaktors wurde in Abschnitt 3.1.2.1 bei  $450^\circ\text{C}$  auf weniger als  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Druckkonstanz des Reaktors ist bedeutend schlechter. Während der

---

\* Die Einheit des Umsatzes ist [%]; die Standardabweichung bezieht sich auf diese; ihre Einheit ist hier also nicht als [% von %] zu verstehen.

† Hierbei sollte allerdings bedacht werden, dass die Proben aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche größere Mengen Wasser adsorbieren können. Werden die Proben nicht richtig ausgeheizt, kann dies zu einem signifikanten Wägefehler führen

Druck der mit Sand befüllten Rohre bei 450°C mit  $100,3\text{kPa} \pm 0,1\text{kPa}$  nur leicht schwankt, ist der Druck der mit Katalysator befüllten Rohre bei 450°C mit  $107,3\text{kPa} \pm 1,5\text{kPa}$  deutlich erhöht, schwankt stärker und ist auch stärker von der Reaktortemperatur abhängig. Sogar eine schwache „lineare“ Korrelation zwischen Umsatz und Reaktordruck lässt sich innerhalb des betrachteten Intervalls anhand der 5 verglichenen Katalysatoren aufzeigen. Diese beträgt bei 450°C ca.  $0,4\%/kPa \pm 0,15\%/kPa$ .

Vergleicht man die abgeschätzten Effekte miteinander, so erkennt man, dass Schwankungen von Einwaage, Basislinie und Temperatur einen deutlich geringeren Einfluss auf den Umsatz haben sollten als der Druck. Letzterer sollte also zusammen mit dem nur schwer quantifizierbaren Effekt der Katalysatorschüttung den größten Einfluss auf den Umsatz haben.

## **2. Reproduzierbarkeit von Messung zu Messung:**

Für die Reproduzierbarkeit zwischen den Messungen ergab sich für den Referenzkatalysator über den Verlauf von 5 Messungen eine Streuung von  $\pm 2,7\%$  bei einem mittleren Umsatz von 52,2%. Bei einer neuen 100-200 $\mu\text{m}$ -Charge des Referenzkatalysators betrug die Streuung über 7 Messungen  $\pm 2,0\%$  bei einem mittleren Umsatz von 55,6%

### **2.1.2.7 Reproduzierbarkeit der Messungen am Einfach-Reaktor**

Für die Messung zur Reproduzierbarkeit am Einfach-Reaktor wurde die Katalysatorcharge verwendet, die im 10fach-Reaktor unter Punkt 2.1.2.6 einen Umsatz von 55,5% erreicht hatte. In 5 konsekutiven Messungen ergab sich ein mittlerer Umsatz von  $46,6\% \pm 1,9\%$ .

### **2.1.2.8 Vergleichbarkeit von Messungen zwischen Einfach- und 10fach-Reaktor**

Die anfangs überraschende Differenz der Umsätze von Einfach- und Zehnfach-Reaktor (46,6 bzw. 55,5) lässt sich leicht durch die unterschiedlichen Messprinzipien erklären. Während im Einfach-Reaktor das die Temperatur regelnde Thermoelement direkt in der Katalysatorschüttung sitzt, wird im Zehnfach-Reaktor die Temperatur des Reaktorblocks selbst reguliert. Wenn also durch die  $\text{SO}_2$ -Oxidation Reaktionsenthalpie freigesetzt wird und

der Katalysator sich hierdurch erwärmt, wird die Heizung des Einfach-Reaktors gegenregelt, jene des Zehnfach-Reaktors nicht. Der Einfach-Reaktor arbeitet also in erster Näherung isotherm, der Zehnfach-Reaktor in erster Näherung adiabatisch. Eine einfache Abschätzrechnung zeigt, dass sich unter den gewählten Bedingungen (siehe Kapitel 3.1.2.8) im ideal adiabatischen Fall (von welchem der Zehnfach-Reaktor natürlich weit entfernt ist) die Katalysatorschüttung um 37,4K erwärmt. Daher ist die in der Katalysatorschüttung herrschende Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der Umsatz im Zehnfach-Reaktor höher, und je aktiver der Katalysator, desto größer die Differenz zwischen den beiden Systemen.

### 2.1.3 TGA/DSC

Die Überprüfung der TGA/DTA erfolgte in unregelmäßigen Abständen unter leicht wechselnden Vorgaben. Hier ist exemplarisch eine Überprüfung des *Mettler Toledo* TGA/HT DTA FRS2-Sensors dargestellt.

#### 1. Überprüfung des TGA-Sensors

Zur Überprüfung wurde Calciumoxalat-Monohydrat verwendet, welches sich bei Erhitzen durch sukzessive Dehydrierung, Decarbonylierung und Decarboxylierung in Calciumoxid umwandelt.



Molekül	M / [g/mol]	$\Delta M$ (theor.)	$\Delta M$ (real)	Wendepunkt / [°C]
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	146,12	-	-	-
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128,10	-18,02	-18,18	188,88
CaCO <sub>3</sub>	100,09	-28,01	-27,37	490,26
CaO	56,08	-44,01	-43,81	777,19

**Tabelle 11: Massenverlust von Calciumoxalat-Monohydrat**

#### 2. Überprüfung des DTA-Sensors

Zur Überprüfung bzw. Justierung des DTA-Sensors und des Tau-Lags wurden die aus der Aufheizkurve bestimmten Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien von In, Zn, Al und Au herangezogen. Der Tau-Lag ist ein Geräteparameter, welcher das zeitliche Nachlaufen der Proben- nach der Ofentemperatur bzw. der Referenz- nach der Proben-temperatur beschreibt. Um einen größeren Bereich abzudecken, wurden die Messungen bei unterschiedlichen

Heizraten durchgeführt. Die vom Hersteller vorgegebenen Gerätetoleranzen und die in der Literatur zu findenden Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien sind in Tabelle 12 definiert. Befanden sich Messwerte außerhalb des Gerätetoleranzbereichs, wurde das Gerät entsprechend nachjustiert. Die Ergebnisse einer solchen Messung sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Gerätetoleranzen <sup>[131]</sup>			
Element	Einwaage / [mg]	Schmelztemperatur / [°C]	Schmelzenthalpie $\Delta H$ / [J/g]
In	10-15	156,6±3 / (±6 Ofentemperatur)	-28,45±4,27
Zn	10-15	419,5±3 / (±6 Ofentemperatur)	-107,5±16,13
Al	5-10	660,3±3 / (±6 Ofentemperatur)	-397±59,55
Au	35-40	1064,2±3 / (±6 Ofentemperatur)	-63,7±9,56

**Tabelle 12: Gerätetoleranzen des TGA/HT DTA FRS2-Sensors der Mettler Toledo - TGA/DSC-1**

Heizrate - 2°C/min			
Element	Schmelztemperatur / [°C]	Ofentemperatur / [°C]	Schmelzenthalpie $\Delta H$ / [J/g]
In	156,76	156,98	-27,56
Zn	420,53	420,24	-104,33
Al	653,21	654,57	-404,86
Au	1066,53	1069,53	-69,42

Heizrate - 5°C/min			
Element	Schmelztemperatur / [°C]	Ofentemperatur / [°C]	Schmelzenthalpie $\Delta H$ / [J/g]
In	156,89	156,61	-27,33
Zn	420,5	419,21	-106,75
Al	661,58	661,64	-413,83
Au	1066,28	1068,93	-61,17

Heizrate - 10°C/min			
Element	Schmelztemperatur / [°C]	Ofentemperatur / [°C]	Schmelzenthalpie $\Delta H$ / [J/g]
In	156,91	155,76	-26,67
Zn	420,38	417,51	-103,46
Al	661,61	660,55	-408,69
Au	1066,24	1068,86	-62,32

Heizrate - 20°C/min			
Element	Schmelztemperatur / [°C]	Ofentemperatur / [°C]	Schmelzenthalpie $\Delta H$ / [J/g]
In	156,93	154,2	-25,66
Zn	420,02	413,66	-99,97
Al	661,61	658,26	-383,78
Au	1065,44	1067,96	-60,38

**Tabelle 13: Exemplarisch bestimmte Schmelzpunkte, korrespondierende Ofentemperaturen (berechnet) und Schmelzenthalpien (gemessen an einer Mettler Toledo - TGA/DSC-1)**

## 2.2 Synthese

Ist in dieser Arbeit von einem Katalysatorsystem der allgemeinen Formel  $A_aB_bO_x$  die Rede, so bezieht sich dies auf einen über Sol-Gel-Verfahren hergestellten Katalysator, für dessen Synthese a mol% einer Vorstufe des Elements A und b mol% einer Vorstufe des Elements B eingesetzt wurden. Nicht jeder im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Katalysator wurde einer näheren Analyse unterzogen, daher sollten aus der allgemeinen Formel keine Aussagen über die entstandene Phase, ihre exakte Zusammensetzung und die Anzahl der oxidisch gebundenen Sauerstoffatome  $O_x$  abgeleitet werden.

11 Proben wurde über eine von Paul et al. beschriebene Sol-Gel-Route hergestellt. Aufgrund deren schlechter Aktivität und geringer Bedeutung für die Arbeit sei an dieser Stelle nur auf die Literatur verwiesen.<sup>[132]</sup>

Insgesamt wurden 770 Proben synthetisiert. Über welche Syntheseroute eine Probe hergestellt wurde, ist im Anhang 6.10 vermerkt.



Abbildung 23: Über die Ethylenglykolroute hergestellte Gele der Systeme V / Sn, Cr / Sn und Fe / Sn

### 2.2.1 Propionsäureroute

Zu Beginn der Dissertation wurde wie bereits während der vorhergehenden Diplomarbeit die sogenannte Propionsäureroute verwendet. Alle über die Propionsäureroute angesetzten Mischungen lassen sich über die Folgende, die molare Stöchiometrie der Ansätze wiedergeben Formel beschreiben:



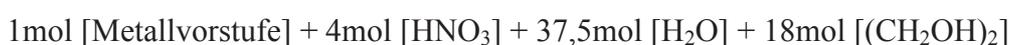
Diese Route erwies sich insbesondere wegen der schlechten Gelierung vanadiumhaltiger Proben, der geringen Metallionenkonzentrationen in Lösung und also kleinen Probenmengen pro Ansatz sowie den langen Syntheszeiten von jeweils mehr als zwei Wochen pro Ansatz als der Ethylenglykolroute unterlegen.

Vorteilhaft gegenüber der Ethylenglykolroute ist allerdings die bessere maschinelle Verarbeitbarkeit der Proben. Die Lösungen sind weniger viskos, und da sie keine Salpetersäure enthalten, korrodieren sie die Pipettierroboterspritzen nicht so stark. Außerdem sind die Stammlösungen der Propionsäureroute weniger reaktiv und neigen im Gegensatz zur Ethylenglykolroute auch beim Erhitzen nicht zu heftigen Zersetzungsreaktionen.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 206 Proben über die Propionsäureroute hergestellt.

### 2.2.2 Ethylenglykolroute

Der überwiegende Teil der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Katalysatoren wurde über die Ethylenglykolroute hergestellt. Alle über die Propionsäureroute angesetzten Mischungen lassen sich über die Folgende, die molare Stöchiometrie der Ansätze ausdrückende Formel wiedergeben:



Ausschlaggebend für den Wechsel der Syntheseroute war die gute Gelierung der für diese Arbeit als wichtig eingestuften Vanadiumoxide. Es zeigte sich allerdings, dass die Ethylenglykolroute noch weitere Vorteile besaß. So ist etwa das stark saure und oxidierende

Milieu der Ausgangslösungen gut geeignet, eine große Vielzahl von auch hoch geladenen Metallionen in hoher Konzentration in Lösung zu halten. Insgesamt wurden 502 Proben über die Ethylenglykolroute hergestellt.

### 2.2.3 Wasserglassynthesen

In einem Patent der *Industrie Chimiche Dr. Baslini* von 1956 wurde der stark positive Einfluss von Bismut auf die Aktivität von auf Wasserglas und Kieselgur geträgerten Vanadiumkatalysatoren beschrieben.<sup>[86]</sup> Basierend auf den in dem Patent beschriebenen Beispielrezepturen und Abwandlungen davon wurden insgesamt 27 Katalysatoren synthetisiert.

## 2.3 Aktivitätsmessungen

### 2.3.1 IR-thermographische Messungen

Die hier dargestellten ecIRT-Messungen setzen die während der Diplomarbeit<sup>[18]</sup> begonnene Messreihe (Materialbibliotheken A-E) fort. Während der Diplomarbeit wurde ausgehend von einer Literaturrecherche deren Ergebnisse in Tabelle 2 als „Periodensystem der SO<sub>2</sub>-Oxidation zusammengefasst sind ein „*primary screening*“ nach aktiven Materialien in einem die Elemente Ag, Al, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn und Zr umfassenden Suchraum durchgeführt. Ausgehend hiervon wurde die Auswahl für die Belegung der Bibliotheken F-I getroffen. Bibliothek J und K umfassen hiervon unabhängig Materialien, welche aufgrund der in den Abschnitten 2.4.3 und 2.4.4 näher ausgeführten Vorüberlegungen in die Hochdurchsatzsuche miteinbezogen wurden.

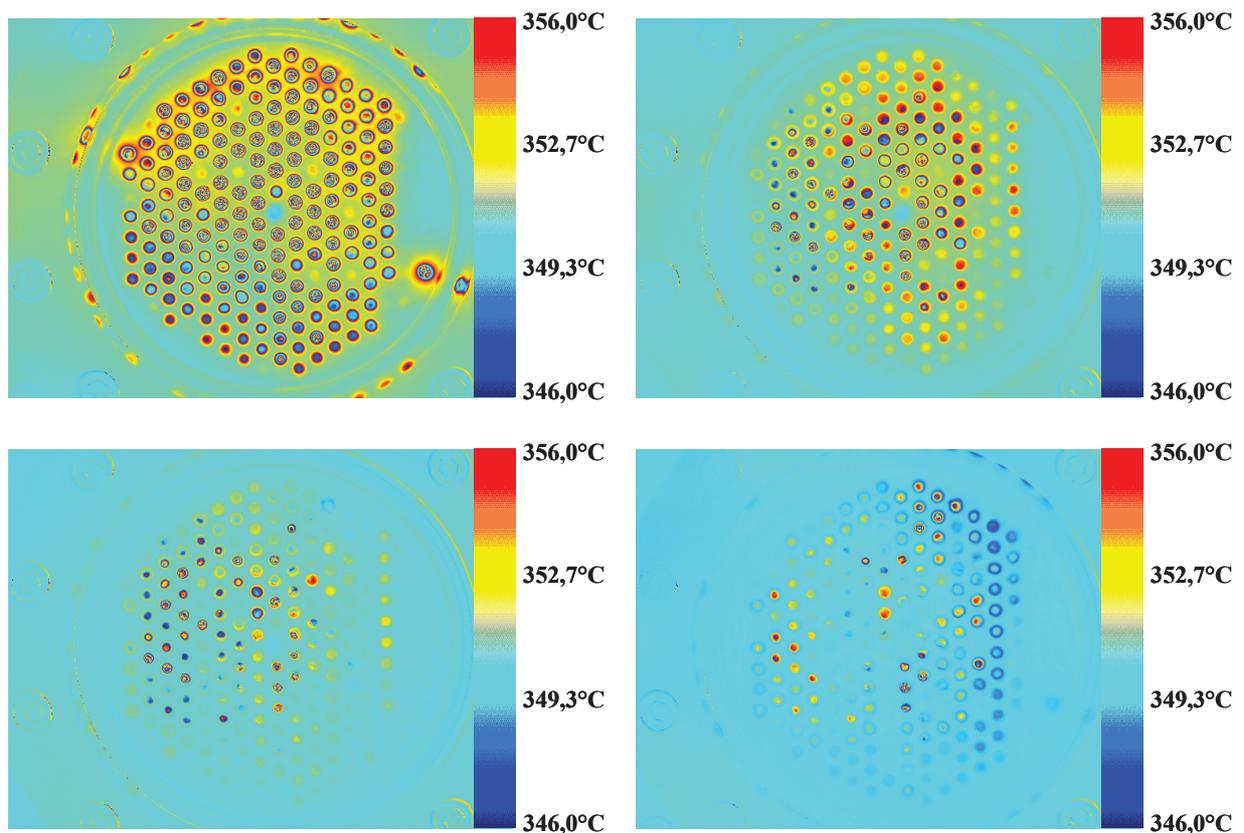
- Die Bibliotheken F und G umfassen dotierte Eisen-Molybdän- bzw. Eisen-Nioboxide.
- Bibliothek H umfasst binäre Mischoxide von Bi, Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ta, Ti, V, W und Zr.
- Bibliothek I umfasst Bismutate von Kupfer, Eisen und Vanadium.
- Bibliothek J umfasst selenhaltige Vanadate, Selenvorstufen und geträgerte Vanadium / Bismutkatalysatoren.
- Bibliothek K umfasst geträgerte Vanadium- und Vanadium / Bismutkatalysatoren.

Die Belegungspläne der Bibliotheken finden sich in Anhang 6.10.3. Zur Befüllung der Materialbibliotheken siehe Abschnitt 3.1.1.2.

In zwei im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Publikationen wird ausführlich auf die Vergleichbarkeit zwischen IR-Thermographie und konventioneller Messung am Beispiel der SO<sub>2</sub>-Oxidation eingegangen,<sup>[133]</sup> sowie eine Zusammenfassung der Literatur zum Thema IR-Thermographie und Katalysator und der wichtigsten bei den Anwendungen auftretenden Störeffekte gegeben.<sup>[46]</sup>

### 2.3.1.1 Bibliothek F

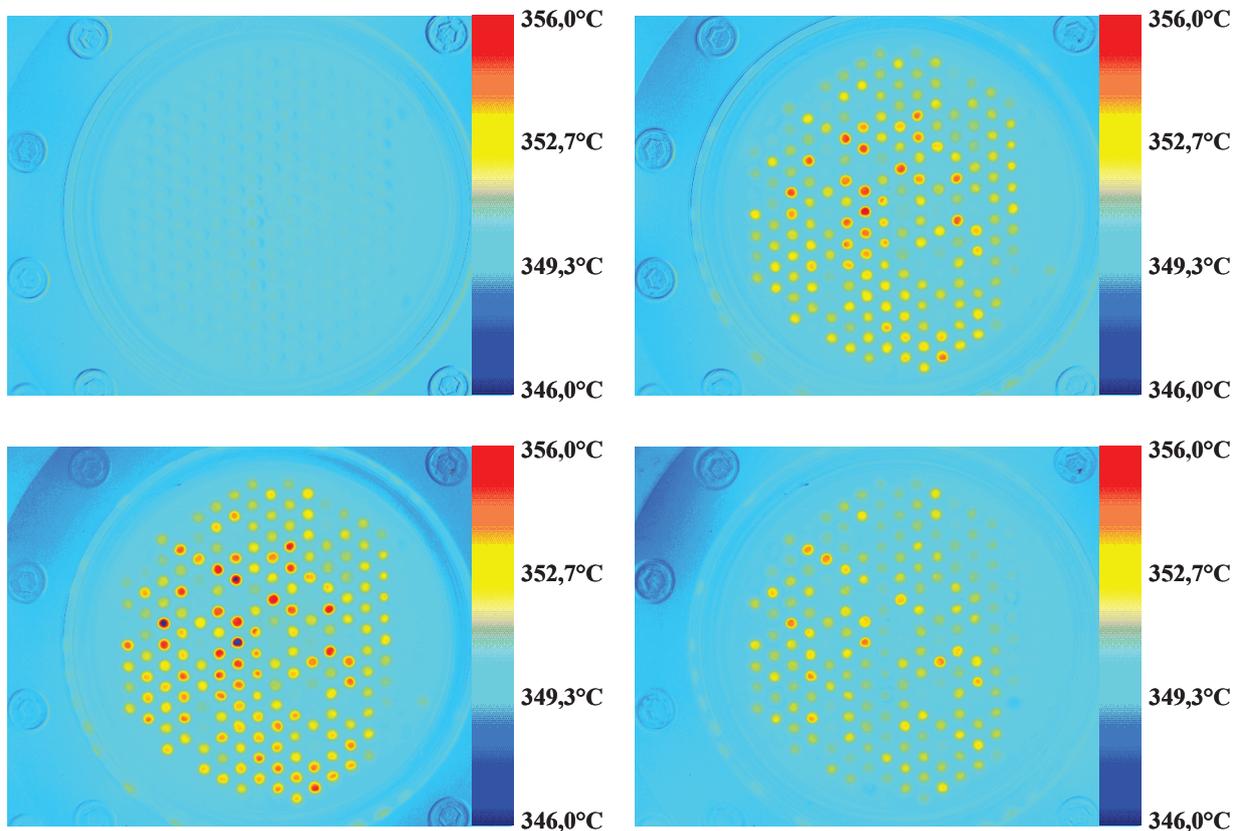
Anhand von Bibliothek F, welche zum größten Teil dotierte Eisen / Molybdänoxide enthält, sollen mehrere in leicht abgewandelter Form bei den anderen Bibliotheken ebenfalls auftretende Effekte diskutiert werden, während bei den anderen Bibliotheken die Ergebnisse nur zusammenfassend wiedergegeben werden sollen.



**Abbildung 24: Bibliothek F nach ihrem initialen Kontakt mit  $\text{SO}_2$  bei  $350^\circ\text{C}$  – Bilder aufgenommen von links oben nach rechts unten nach 1, 3, 5 und 10min**

In Abbildung 24 ist exemplarisch anhand von Bibliothek F gezeigt, dass sich die Bibliothekssubstanzen bei ihrem initialen Kontakt mit  $\text{SO}_2$  stark erhitzen. Die Erwärmung sprengt zumeist den im vorhinein definierten Kalibrierbereich von  $+6^\circ\text{C}$ . Bei Messungen im Strömungsrohrreaktor wurden mittels eines direkt in das Katalysatorbett eingelassenen Thermoelements kurzfristige Temperaturanstiege von  $30^\circ\text{C}$  und mehr gemessen. Diese lassen sich durch Ad- und Absorptionsvorgänge an den porösen oxidischen Katalysatoren erklären (siehe hierzu auch Abbildung 37 und den zugehörigen Text). Hierdurch kommt es teils zu starken Emissivitätsänderungen, weshalb meist weitere Kalibrierungen erforderlich sind.

Ebenfalls bemerkenswert ist, dass sich die IR-Signale, wie in Abbildung 24 links oben am deutlichsten zu sehen, in Analogie zu sichtbaren Lichtquellen an den Wänden des neuen IR-Reaktors aus Inconel spiegeln. Bei dem vormals genutzten Reaktor war dieser Effekt nicht zu beobachten, er wird also durch die neuen (glänzenden) Reaktorwände aus Inconel hervorgerufen.



**Abbildung 25: Bibliothek F in ihrem vierten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 1,5h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre**

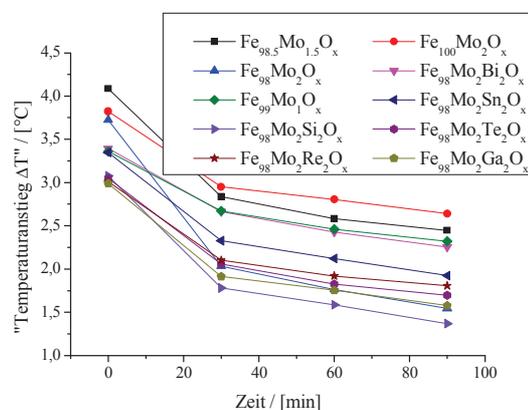
In Abbildung 25 ist der zeitliche Verlauf des vierten Reaktionszyklus\* von Bibliothek F, zu sehen. Vergleicht man die dritte und vierte Abbildung, so erkennt man, dass auch 90 Minuten, nachdem der Zustrom von  $\text{SO}_2$  gestoppt wurde, also keine neuerliche katalytische Umsetzung und damit keine weitere hieraus resultierende Wärmeentwicklung mehr möglich ist, der Detektor die gemessenen Signale dennoch als eine solche interpretiert. Was hier als Temperaturerhöhung interpretiert wird, ist in Wahrheit teilweise eine Emissivitätsänderung. Diese Veränderungen der Emissivität gebieten, die während der eigentlichen Messung aufgezeichneten „Temperaturänderungen“ kritisch zu hinterfragen. Durch Subtraktion des

\* Durch Störeffekte bei der Messung (wie etwa Materialveränderungen) und dadurch, dass der Fokus und die Integrationszeit der Kamera oftmals neu justiert werden mussten war es nötig jede Bibliothek mehrfach zu vermessen um gute IR-Bilder zu erhalten. Der vierte Reaktionszyklus bedeutet also, dass die dargestellten IR-Bilder während der vierten Vermessung der Bibliothek entstanden sind.

nach Abschluss der Reaktion aufgenommenen Hintergrundbilds (Nachbild) könnte man den hier auftretenden Effekt einrechnen; ob dies die Richtigkeit der Daten verbessert, scheint aber fraglich und soll anhand der folgenden Tabelle und Abbildung diskutiert werden.

Katalysator	"Reaktionswärme" $\Delta T / [^{\circ}\text{C}]$	"Nachwärme" $\Delta T / [^{\circ}\text{C}]$
$\text{Fe}_{98,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_x$	4,1	2,4
$\text{Fe}_{100}\text{Mo}_2\text{O}_x$	3,8	2,6
$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{O}_x$	3,7	1,5
$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{Bi}_2\text{O}_x$	3,4	2,3
$\text{Fe}_{99}\text{Mo}_1\text{O}_x$	3,4	2,3
$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{Sn}_2\text{O}_x$	3,3	1,9
$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{Si}_2\text{O}_x$	3,1	1,4
$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_x$	3,0	1,7
$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{O}_x$	3,0	1,8
$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{O}_x$	3,0	1,6

**Tabelle 14:** Gemessene „Reaktionswärme“  $\Delta T$  und gemessene „Nachwärme“  $\Delta T$  der zehn „besten“ Katalysatoren in Bibliothek F - 90min nach der Reaktion



**Abbildung 26:** Abnahme des gemessenen „Wärmesignals“ als  $f(t)$ . Ab dem Zeitpunkt  $t=0$  wird kein  $\text{SO}_2$  mehr zugeführt, sondern nur noch mit Luft gespült

In Tabelle 14 sind die zehn in Bibliothek F enthaltenen Katalysatoren mit den höchsten während der Reaktion gemessenen IR-Signalen und das 90 Minuten nach der Reaktion von der IR-Kamera für diese erfasste Detektorsignal aufgelistet. Man sieht, dass dieses durch eine Emissivitätsänderung (siehe Kapitel 1.4) hervorgerufene Rauschen auch zu diesem Zeitpunkt noch für jeden Katalysator über 50% des überhaupt gemessenen Detektorsignals ausmacht. Auffällig ist weiterhin, dass die Pt-Referenzkatalysatoren der Bibliothek, deren gute Aktivität in Strömungsrohrmessungen nachgewiesen wurde,<sup>[18]</sup> bei IR-Messungen gerade einmal Wärmetönungen von etwa  $+0,5^{\circ}\text{C}$  erreichen.

Einen weiteren deutlichen Hinweis darauf, dass das thermische Messsignal von einem systematischen Störsignal überlagert ist, gibt Abbildung 26. In dieser ist die zeitliche Abnahme des Messsignals nach Abschalten der  $\text{SO}_2$ -Zufuhr für die zehn in Tabelle 14 enthaltenen Katalysatoren aufgetragen. Das Signal sinkt wider Erwartung nicht binnen kürzester Zeit auf Null, sondern zeigt eine zwischen Minute 30 bis 90 lineare und in auffälliger Weise für alle Katalysatoren nahezu parallel verlaufende langsame Abnahme. Da die Katalysatoren der Bibliothek bei der Messtemperatur von  $350^{\circ}\text{C}$  nahezu inaktiv sind (siehe Abschnitt 2.3.2), lässt sich schließen, dass das Messsignal durch eine der Ad- bzw. Absorption von  $\text{SO}_2$  proportionale Störung beeinflusst wird. Dieser Trend lässt sich wegen der Ähnlichkeit der eingesetzten Materialien anhand von Bibliothek F besonders deutlich

zeigen, ist aber teils auch bei den anderen Bibliotheken und hier insbesondere im tieferen Temperaturbereich zu sehen. Zumindest bei tieferen Temperaturen scheint das Messsignal daher eher anzuzeigen, welche Materialien große Mengen  $\text{SO}_2$  ab-/adsorbieren, als ein verlässlicher Indikator für dessen quantitative Umsetzung zu sein.

Neben dem Zusammenhang zwischen IR-Signal und Temperaturerhöhung ist auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Interesse; in Abbildung 27 ist eine statistische Auswertung abgebildet.

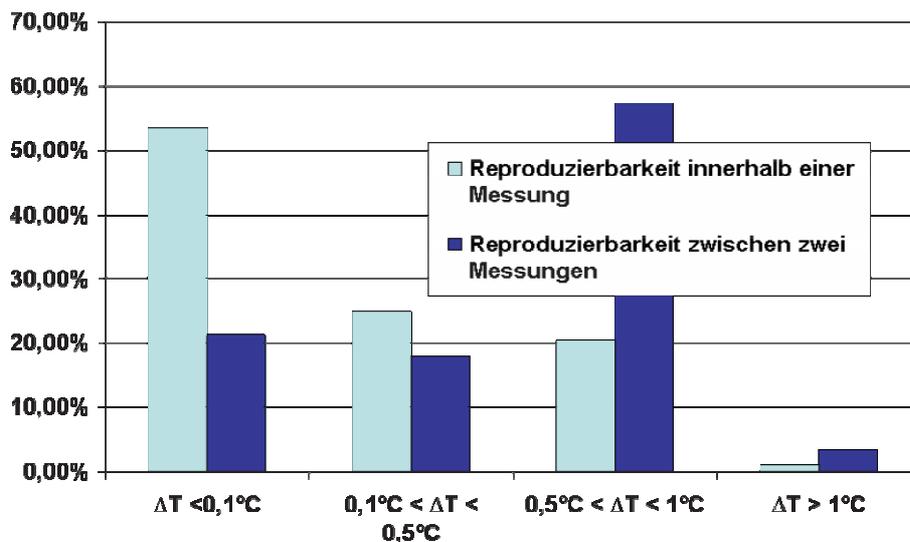


Abbildung 27: Reproduzierbarkeit der Messdaten von Bibliothek F innerhalb von Messung (Reaktionszyklus) 4 und zwischen Messung 3 und 4

Da jeder Katalysator jeweils zweimal in Bibliothek F enthalten ist, ist ein Vergleich der Messgenauigkeit innerhalb einer Messung möglich. Da die Messung mehrfach wiederholt wurde, ist auch ein Vergleich der Reproduzierbarkeit zwischen einzelnen Messungen möglich. Aufgetragen sind einerseits der in vier unterschiedliche Klassen eingeteilte Betrag des Temperaturunterschieds zwischen den beiden identischen Proben der Bibliothek ( $T_{\text{Probe1}} - T_{\text{Probe2}}$ ) während einer Messung und andererseits die Temperaturunterschiede der Katalysatorproben zwischen Wiederholungsmessungen ( $T_{\text{Messung4}} - T_{\text{Messung3}}$ ). Bei der Betrachtung der Reproduzierbarkeit zwischen den Messungen muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich nicht um eine rein statistisch verteilte schlechtere Reproduzierbarkeit handelt, sondern dass die über alle Katalysatoren gemittelte Summe der vom Sensor registrierten Emissionen um etwa ein Drittel abgenommen hat. Auch dies ist ein Indiz dafür, dass es zu einer langsamen irreversiblen Sättigung der Katalysatoren mit  $\text{SO}_2$ , beispielsweise unter Sulfatbildung, kommt.

### 2.3.1.2 Bibliothek G

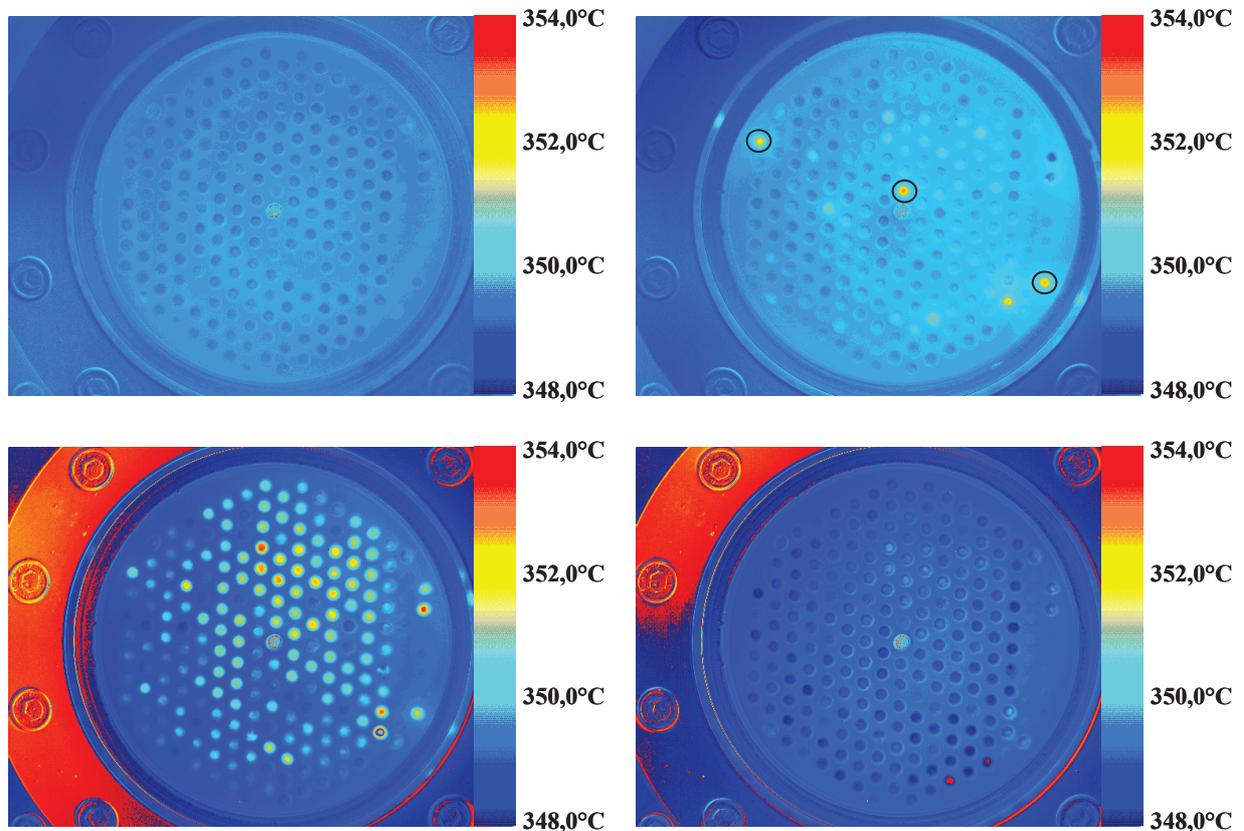


Abbildung 28: Bibliothek G in ihrem siebten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre

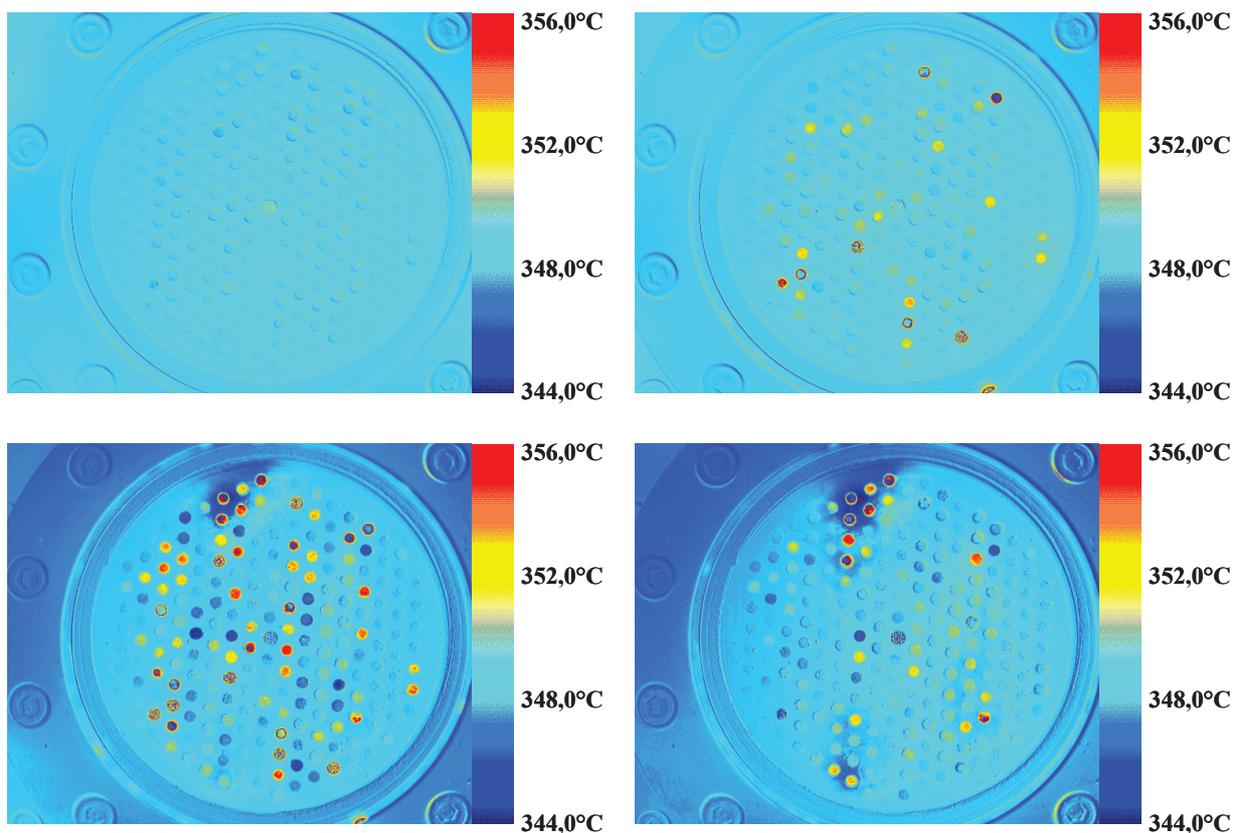
In Abbildung 28 ist der zeitliche Verlauf des siebten Reaktionszyklus von Bibliothek G, die größtenteils dotierte Eisen / Nioboxide enthält, zu sehen. Bemerkenswert im Vergleich zu den Messungen an Bibliothek F (Abschnitt 2.3.1.1) sind die wesentlich geringeren Emissivitätsänderungen, was im Nachbild zutage tritt. Ferner ist die Aktivität der Pt-Referenzkatalysatoren, die in der zweiten Abbildung schwarz umrahmt sind, bei im Vergleich zu Bibliothek F unveränderten Prozessparametern deutlich zu erkennen.

Katalysator	"Reaktionswärme" $\Delta T$ / [°C]	Katalysator	"Reaktionswärme" $\Delta T$ / [°C]
$\text{Fe}_{85}\text{Nb}_{15}\text{O}_x$	2,8	$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{Nd}_2\text{O}_x$	2,0
$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_{20}\text{O}_x$	2,3	$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{O}_x$	2,0
$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{Ba}_2\text{O}_x$	2,3	$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{Sb}_2\text{O}_x$	1,9
$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{Ga}_2\text{O}_x$	2,0	$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{B}_2\text{O}_x$	1,9
$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{Li}_2\text{O}_x$	2,0	$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{O}_x$	1,9

Tabelle 15: Gemessene „Reaktionswärme“ in Bibliothek G – 4h nach Beginn der Reaktion

In Tabelle 15 sind die 10 in Bibliothek G enthaltenen Materialien, welche die höchste gemessene IR-Emission zeigen, aufgeführt. Diese wurden konventionell vermessen (vgl teilweise Tabelle 36). Keines dieser Materialien zeigte hierbei eine mit industriellen Referenzkatalysatoren vergleichbare Aktivität und Stabilität

### 2.3.1.3 Bibliothek H



**Abbildung 29: Bibliothek H in ihrem dritten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in SO<sub>2</sub> / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in SO<sub>2</sub> / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre**

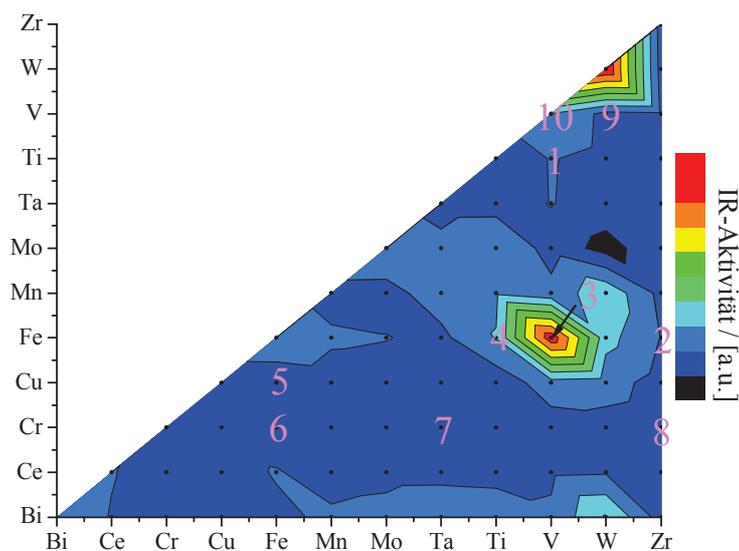
In Abbildung 28 ist der zeitliche Verlauf des siebten Reaktionszyklus von Bibliothek H, welche binäre Mischoxide von Bi, Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ta, Ti, V, W und Zr umfasst, zu sehen. Die sich ausbildenden „Schatten“ (am ausgeprägtesten am oberen Rand in Bild 3 und 4 zu erkennen) entstehen durch eine SO<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub>-induzierte Transportreaktion, welche zur Abscheidung eines dünnen, hellen und partiell IR-transparenten Films auf der Saphirscheibe führt. Eine RFA-Analyse zeigte, dass der Film zu großen Teilen aus Molybdän mit Spuren

von Bismut und Nickel besteht. Nickel ist nicht Teil der Bibliothek und entstammt höchstwahrscheinlich dem Inconelmantel des Reaktors.

Katalysator	"Reaktionswärme" $\Delta T$ / [°C]	Katalysator	"Reaktionswärme" $\Delta T$ / [°C]
W <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	27,9	Ti <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	5,3
V <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	26,8	V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	5,0
W <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9,2	Ti <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	4,6
W <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8,0	Bi <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	4,4
W <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6,4	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	4,4

**Tabelle 16: Gemessene „Reaktionswärme“ in Bibliothek H – 2h nach Beginn der Reaktion**

Da alle in Bibliothek H enthaltenen Proben im Strömungsrohrreaktor auf ihre katalytische Aktivität hin vermessen wurden (siehe Tabelle 36 Messung 32-113), kann an dieser Stelle ein Vergleich gezogen werden. Abbildung 30 zeigt ein Konturdiagramm der IR-Aktivität von Bibliothek H als Funktion der Zusammensetzung, in Tabelle 16 sind die 10 Katalysatoren mit dem höchsten gemessenen IR-Signal zusammengefasst.



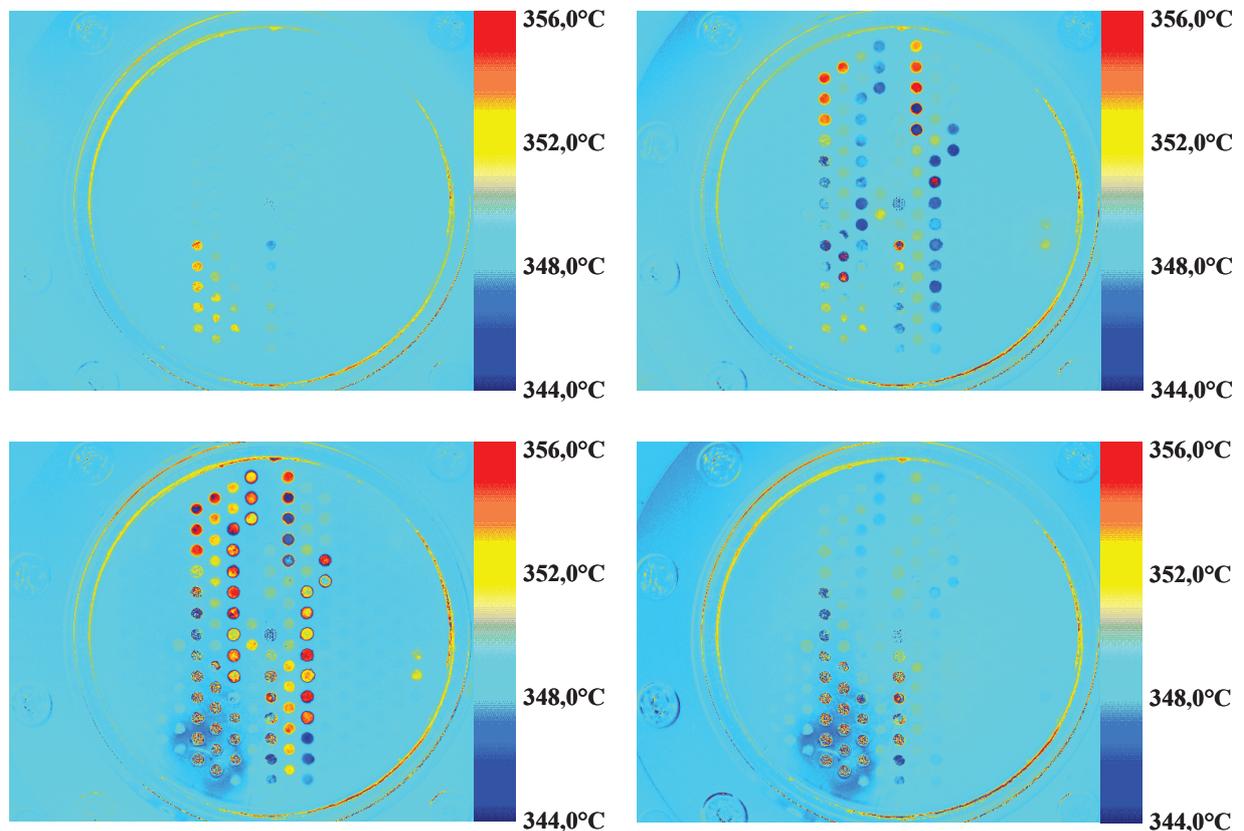
**Abbildung 30: Konturdiagramm\* der gemittelten IR-Aktivität von Bibliothek H (dritter Reaktionszyklus – 4h – korrespondierend zu Abbildung 29 – Nr. 3). Die Farbigkeit gibt die IR-Aktivität als Funktion der Zusammensetzung an. Die Punkte markieren die diskreten Messpunkte. Die Zahlen von 1-10 geben die im Strömungsrohr gemessene Aktivitätsreihenfolge der besten Katalysatoren an (siehe Tabelle 36)**

In Abbildung 30 zeigt sich, dass es schwach ausgeprägte Zusammenhänge zwischen Element und IR-Aktivität für Bi, Fe, Mo, Ti, V und W gibt, welche allerdings wiederum nur schwach mit den Ergebnissen der Strömungsrohrmessungen korrelieren. Auffällig ist hierbei, dass in

\* Konturdiagramme sind eine Darstellungsform zum Aufzeigen horizontaler und vertikaler Datenzusammenhänge (Data-Mining); diese sollten nicht mit Gradientendarstellungen verwechselt und als solche missinterpretiert werden.

der IR-Kamera keiner der chromhaltigen Katalysatoren Aktivität zeigt, obwohl diese im Strömungsrohr durchaus Aktivität entwickeln.

### 2.3.1.4 Bibliothek I



**Abbildung 31: Bibliothek I in ihrem sechsten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt**  
 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (1min)  
 3) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (2h) 4) 2h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre

In Abbildung 31 ist der zeitliche Verlauf des sechsten Reaktionszyklus von Bibliothek I zu sehen, welche Mischoxide von Kupfer, Eisen und Vanadium mit Bismut sowie die reinen Oxide enthält. Die Belegung dieser Bibliothek ist stark an zwei Literaturpatente angelehnt, welche die Verwendung von Kupfer / Bismut-<sup>[79]</sup> bzw. Vanadium / Bismut-Katalysatoren<sup>[86]</sup> als  $\text{SO}_2$ -Oxidationskatalysatoren vorschlagen. Bedingt durch die Flüchtigkeit von Bismut und die Bildung von Kupfersulfaten (siehe Abbildung 36) kam es bei der Vermessung von Bibliothek I wiederholt zu starken Emissivitätsänderungen. In Tabelle 17 sind die 10 Materialien, welche die höchste gemessene IR-Emission zeigen, aufgeführt.  $\text{V}_{98}\text{Bi}_2\text{O}_x$  ist auch bei den konventionellen Messungen der aktivste Katalysator dieser Reihe mit einem  $\text{SO}_2$ -Umsatz von 12,3% bei 450°C.

Katalysator	"Reaktionswärme" $\Delta T$ / [°C]	Katalysator	"Reaktionswärme" $\Delta T$ / [°C]
V <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6,22	Fe <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	3,03
V <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	6,04	Fe <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	2,75
V <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	5,53	V <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	2,69
V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	4,94	Fe <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	2,43
Fe <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	3,39	Fe <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	2,43

Tabelle 17: Gemessene „Reaktionswärme“ in Bibliothek I – 2h nach Beginn der Reaktion

### 2.3.1.5 Bibliothek J

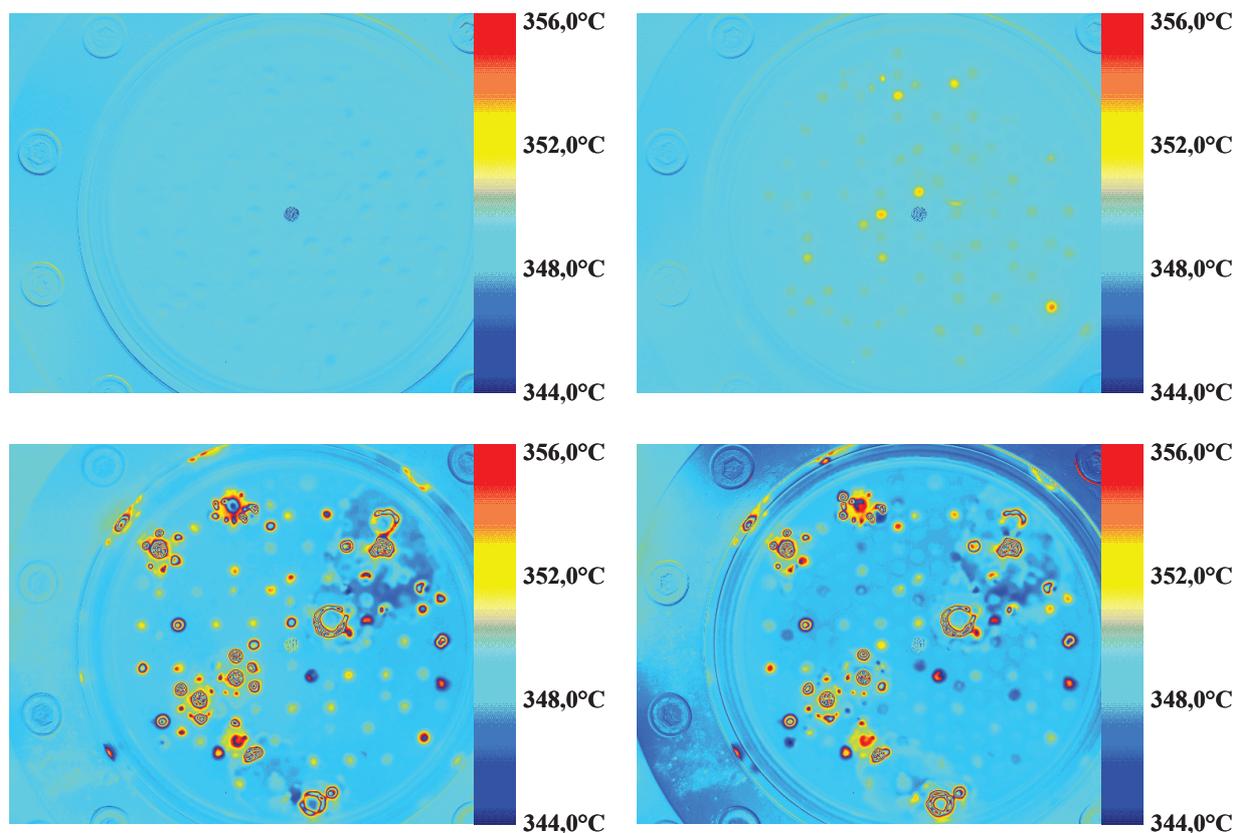
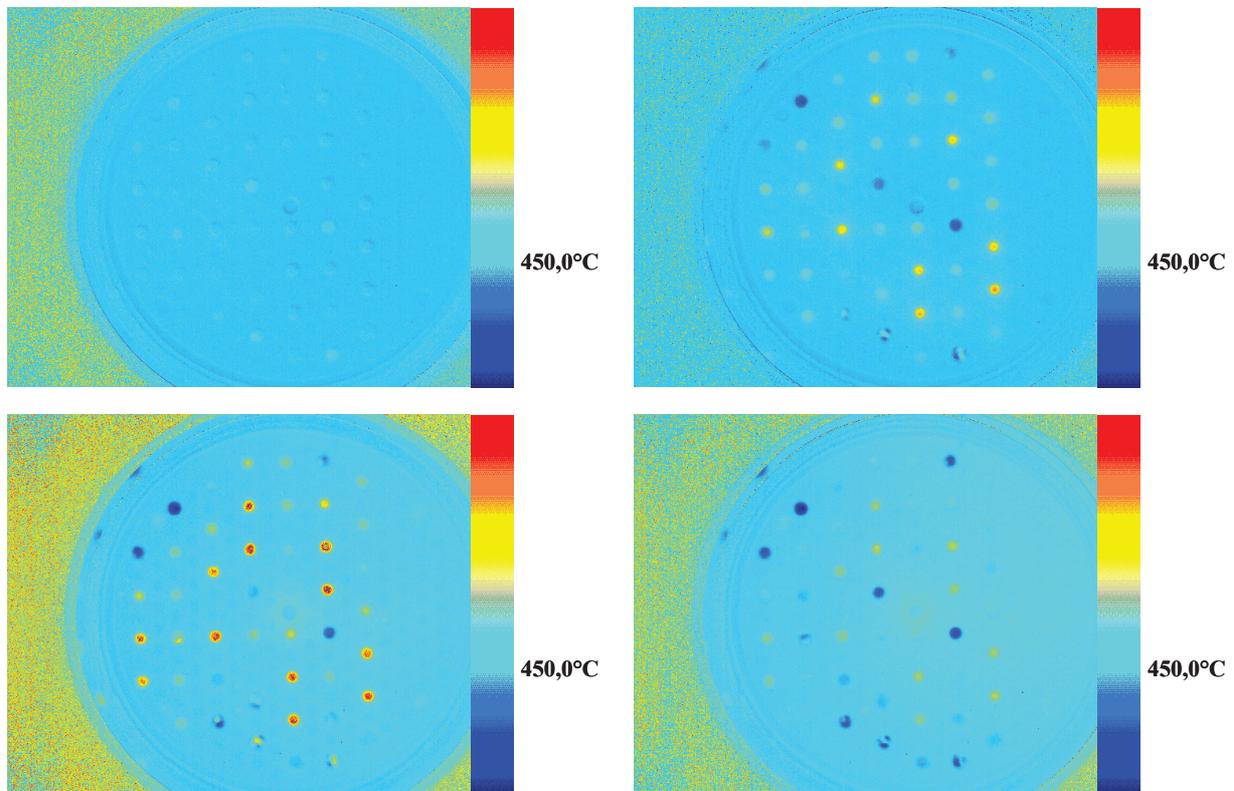


Abbildung 32: Bibliothek J in ihrem dritten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in SO<sub>2</sub> / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in SO<sub>2</sub> / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre

In Abbildung 32 ist der zeitliche Verlauf des sechsten Reaktionszyklus von Bibliothek J zu sehen, welche Alkali- und Selen-dotierte Vanadium / Bismutkatalysatoren sowie Pyrosulfate und Pyroselenate enthält. Bedingt durch das partielle Aufschmelzen einiger der in dieser Bibliothek enthaltenen Proben und deren Diffusionsverhalten, welches verunreinigend auf benachbarte Proben wirkt, waren Teile der Bibliothek nicht auswertbar. Daher wurde ein Teil der in Bibliothek J enthaltenen Proben (die sich nicht störend auf benachbarte Proben auswirken) in Bibliothek K aufgenommen und nochmals vermessen.

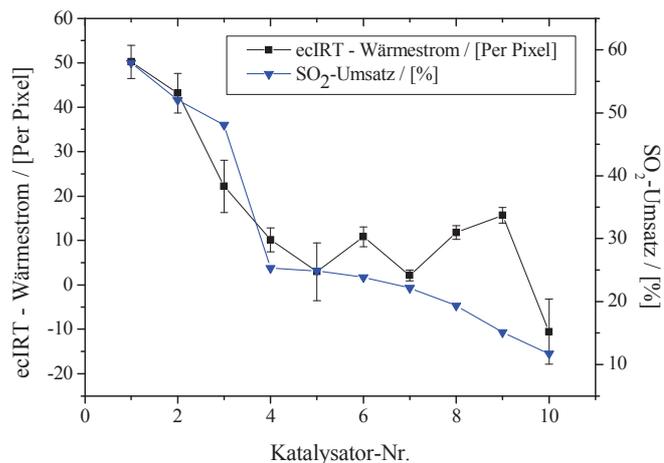
### 2.3.1.6 Bibliothek K



**Abbildung 33: Bibliothek K in ihrem sechsten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in  $\text{SO}_2$  / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre**

Die Messung von Bibliothek K, welche alkalidotierte Vanadium / Bismutkatalysatoren enthält, erfolgte im Gegensatz zu den anderen Messungen bei  $450^\circ\text{C}$ . Dies wurde möglich durch den Bau einer Isolierung, welche die sich mit steigender Temperatur verstärkenden Temperaturschwankungen des Reaktorblocks reduziert, und durch den Einsatz von Neutraldichte-Filtern, die den Transmissionsgrad des Linsensystems der IR-Kamera im Bereich von  $2\text{-}20\mu\text{m}$  homogen auf 1% senken, was der „Überbelichtung“ des CCD-Sensors entgegenwirkt. Im Vergleich zu den vorherigen Messungen fällt auf, dass im Randbereich außerhalb der Bibliothek keine Konturen mehr vom Sensor erfasst werden. Dies wird durch die Isolierung des Reaktors verursacht. Die Randbereiche des Reaktors sind wesentlich kälter als die Bibliothek und die Software kann ihnen, da die Temperatur außerhalb des Kalibrationsfensters liegt, keine Werte zuordnen. Ferner wurde auf eine Graduierung der Farbpalette verzichtet, da über die verwendeten Neutraldichte-Filter und wie sich diese auf die gemessene Intensität auswirken keine Erfahrungswerte vorlagen.

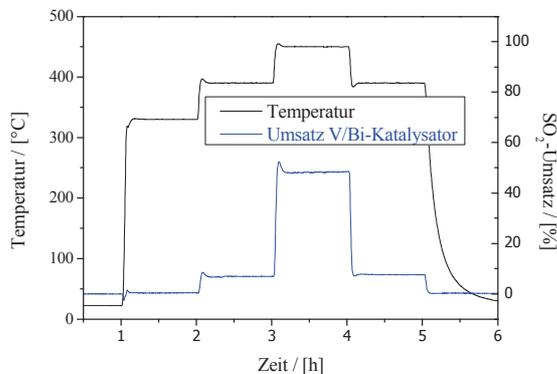
In Abbildung 34 ist ein graphischer Vergleich zwischen dem in Bibliothek K gemessenen IR-Signal (korrespondierend zu Abbildung 33 – Nr.3) und dem Umsatz der Katalysatoren im Strömungsrohr bei gleicher Temperatur abgebildet. Dies ist möglich, da es sich bei Bibliothek K um keine Messung zur Entdeckung neuer Katalysatoren gehandelt hat, sondern alle in Bibliothek K applizierten Katalysatoren bereits im Vorfeld vermessen wurden (siehe Tabelle 36) und eine ähnliche Zusammensetzung besitzen.



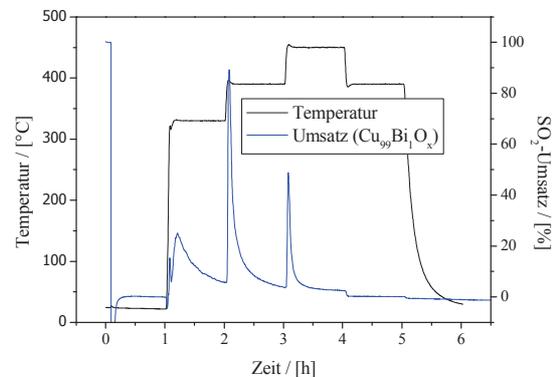
**Abbildung 34: Vergleich der IR-Aktivität mit der Strömungsrohraktivität jeweils bei 450°C für die in Bibliothek K enthaltenen Katalysatoren<sup>[133]</sup>**

Deutlich zu erkennen in Abbildung 34 ist, dass die ecIRT in diesem Fall die besten Katalysatoren auch als solche identifiziert. Ebenfalls zu sehen ist allerdings auch, dass das Grundrauschen erheblich ist und die Korrelation für die schlechteren Systeme kaum noch gegeben ist. Aufgrund der nur schwach ausgeprägten Korrelation zwischen dem gemessenen Umsatz und der ecIRT-Signalintensität sowie dem sehr hohen Messaufwand pro Bibliothek wurde für die im weiteren Verlauf durchgeführten Messungen auf einen eigens entwickelten Zehnfach-Strömungsrohrreaktor zurückgegriffen (siehe Abschnitt 2.1.2).

### 2.3.2 Messungen an den UV-VIS-Testständen



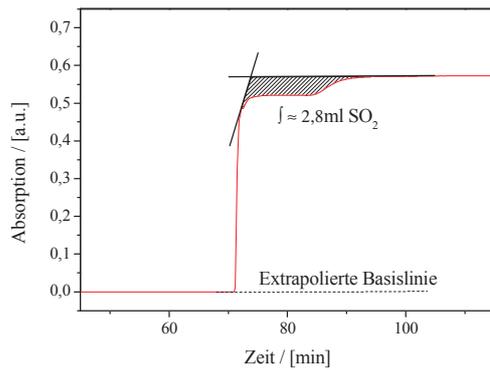
**Abbildung 35: Beispieldiagramm der Vermessung eines Katalysators im Einfach-Strömungsrohr-Reaktor**



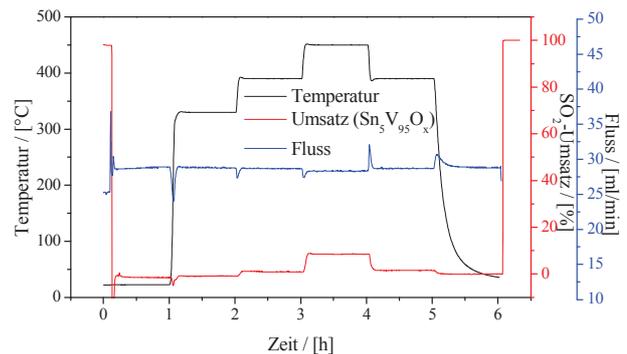
**Abbildung 36: Beispieldiagramm der Vermessung eines unter Reaktionsbedingungen sulfatbildenden Materials**

Abbildung 35 zeigt ein typisches Diagramm, wie es bei der Aktivitätsmessung eines Katalysators im Einfach-Strömungsrohrreaktor entsteht. Jede Stunde wird eine neue Temperatur angesteuert. Deutlich ist zu erkennen, dass der Umsatz des hier gezeigten Vanadium-Bismut-Katalysators mit der Temperatur korrespondiert und auf jeder eingestellten Stufe nach einer kurzen Einregelungsphase konstant ist. Überprüft wurde für jedes untersuchte Material die Aktivität bei 330°C, 390°C und 450°C, wobei keines der vermessenen Materialien bei 330°C einen Umsatz > 5% zeigte. Um Aktivierungs- bzw. Deaktivierungseffekte zu beobachten, wurde die Aktivität jedes Katalysators bei 390°C am Ende des Messzyklus ein zweites Mal bestimmt.

Im Gegensatz hierzu ist in Abbildung 36 ein Messdiagramm gezeigt, in welchem jeweils zu Beginn der Temperaturstufen große Mengen an SO<sub>2</sub> von dem zu vermessenden Material aufgenommen werden, was die UV-VIS-Software als Umsatz interpretiert. Die Ursache hierfür liegt in der Umwandlung der Kupferoxid-basierten Probe in das korrespondierende Sulfat. Durch die stark unterschiedliche Form der Messprofile, für die Abbildung 35 und Abbildung 36 beispielhaft stehen, kann allerdings deutlich zwischen katalysierter SO<sub>2</sub>-Umsetzung und SO<sub>2</sub>-Aufnahme der Katalysatoren unterschieden werden.



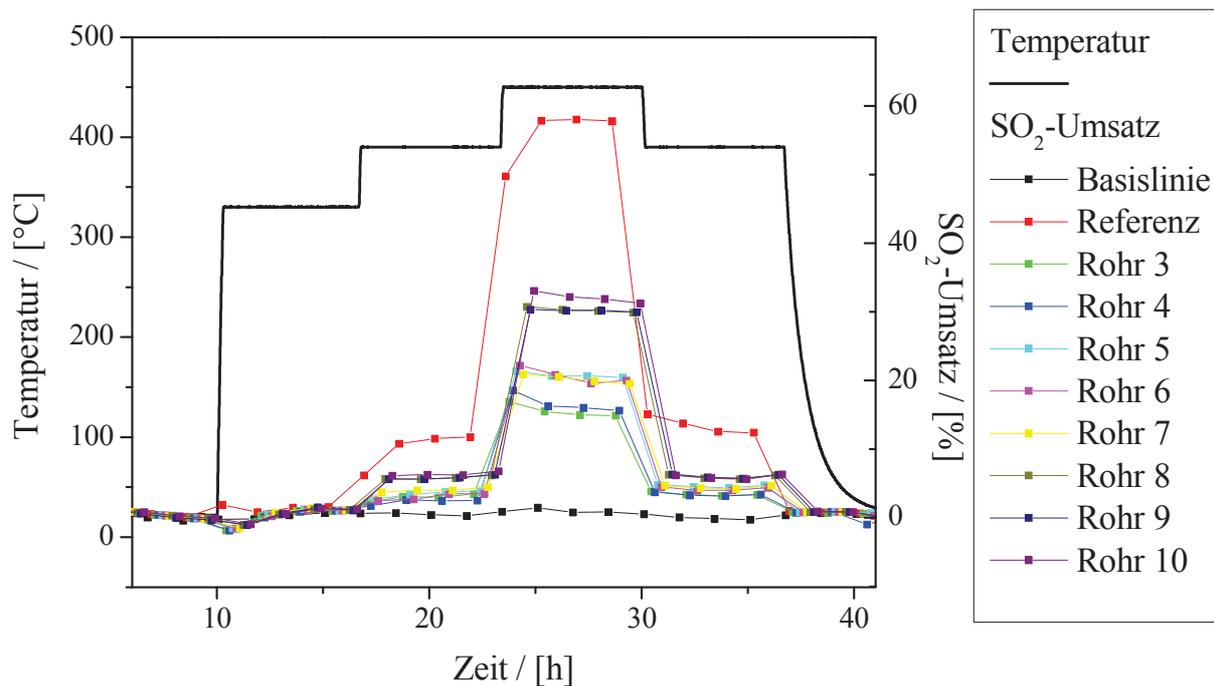
**Abbildung 37: Zweistufiger Anstieg des SO<sub>2</sub>-Messsignals. Durch Integration der schraffierten Fläche kann die vom Katalysator aufgenommene SO<sub>2</sub>-Menge quantifiziert werden**



**Abbildung 38: Reversible, temperaturabhängige SO<sub>2</sub>-Aufnahme eines vanadiumbasierten Katalysators**

Für die Aufnahme von SO<sub>2</sub> durch die vermessenen Materialien finden sich allerdings noch weitere Beispiele. So zeigt beispielsweise Abbildung 37 den initialen Kontakt zwischen SO<sub>2</sub> und dem Vanadium-Bismut-Katalysator, dessen Aktivitätsdiagramm in Abbildung 35 zu sehen ist. Zu Beginn wird der Reaktor bei Raumtemperatur nur von synthetischer Luft durchströmt. Das Zuschalten von SO<sub>2</sub> führt zum Ansteigen des UV-VIS-Messsignals. Der Anstieg besteht allerdings nicht wie für ein ideales Strömungsrohr erwartet aus einem einzigen Sprung, sondern enthält eine deutlich zu erkennende Zwischenstufe. Diese Stufe wird durch die SO<sub>2</sub>-Adsorption der Katalysatorschüttung verursacht, die von einem deutlichen Temperaturanstieg begleitet wird. Durch Vergleich mit dem aus einem einzelnen Sprung bestehenden Signalanstieg im leeren Rohr, der durch die beiden eingezeichneten Geraden angedeutet ist, lässt sich die vom Katalysator aufgenommene SO<sub>2</sub>-Menge durch Integration der schraffierten Fläche zu  $\approx 28 \text{ Nml SO}_2$  pro Gramm Katalysator abschätzen.

Ein weiteres Beispiel, diesmal für die temperaturabhängige reversible Aufnahme von SO<sub>2</sub>, ist in Abbildung 38 zu sehen. Im Messdiagramm des gezeigten Sn<sub>5</sub>V<sub>95</sub>O<sub>x</sub>-Katalysators ist neben der Aktivität auch der Gasfluss aufgetragen. Dies dient eigentlich der Massenbilanzierung, in diesem Beispiel liefert die Aufzeichnung des Gasstoffstroms aber weitere Informationen über das betrachtete System. Wird die Temperatur erhöht, so sinkt die Flussrate kurzfristig, was durch die Aufnahme von SO<sub>2</sub> in den Katalysator erklärt werden kann. Sinkt die Temperatur, wird das gebundene SO<sub>2</sub> wieder abgegeben, was zu einem gesteigerten Gasfluss führt.

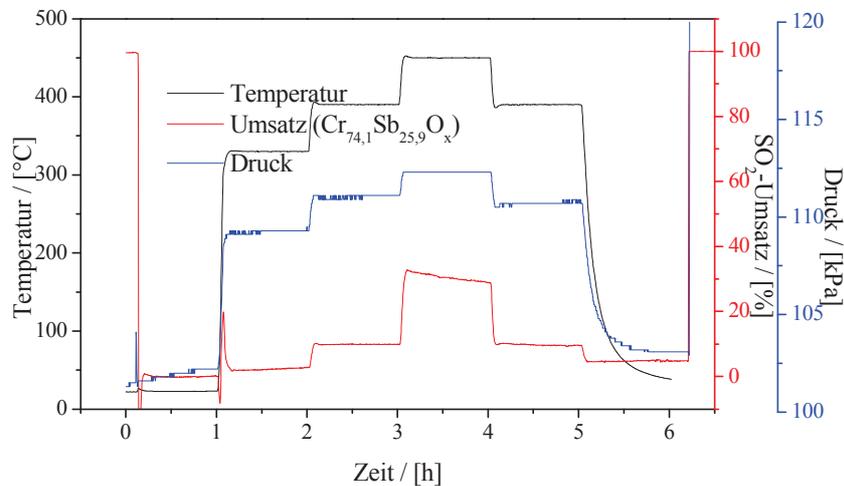


**Abbildung 39: Beispieldiagramm – Aktivität von Vanadium-Bismut-Katalysatoren im Zehnfach-Strömungsrohrreaktor**

Anhand von Abbildung 39, welche die zusammengefassten Ergebnisse einer Messung im Zehnfach-Strömungsrohrreaktor visualisiert, soll beispielhaft gezeigt werden, in wieweit sich die Messungen in den beiden Reaktorsystemen unterscheiden. Wie auch beim Einfach-Reaktor ist der Zusammenhang zwischen Reaktortemperatur und Umsatz der Katalysatoren deutlich zu erkennen. Zu beachten ist allerdings, dass im Einfach-Reaktor die Messzeiten generell kürzer sind und die Katalysatorschüttung kontinuierlich vom Prozessgas durchströmt wird; im Gegensatz hierzu werden die einzelnen Kanäle des Reaktors nur alle 100min für je 10min angeströmt, sodass für jedes Temperaturplateau und jeden Katalysator nur 4 Messabschnitte zur Verfügung stehen, zwischen denen zur Übersichtlichkeit mit Geraden „interpoliert“ wird. Die restliche Zeit interagieren die Katalysatoren mit der in den Rohren stehenden Reaktionsgasatmosphäre, was dazu führt, dass zu Beginn jedes Messintervalls sehr hohe Startumsätze registriert werden, bis sich wieder ein konstanter Umsatz einstellt.

Ein weiterer Punkt, der Beachtung finden sollte, ist die Abhängigkeit des durch die Katalysatorschüttung erzeugten Strömungswiderstands (also der Druckverlusthöhe) von der Temperatur, da hierdurch auch die Verweilzeit in der Katalysatorschüttung und damit auch der Umsatz beeinflusst werden können. Abbildung 40 zeigt am Beispiel eines Chrom-

Antimon-Katalysators die Temperaturabhängigkeit der Druckverlusthöhe. Die Druckdifferenz zwischen Raumtemperatur und 450°C beträgt ca. 10kPa.



**Abbildung 40: Abhängigkeit der Druckverlusthöhe eines Katalysators von der Temperatur**

Für den hier gezeigten Anstieg der Druckverlusthöhe sind ausschließlich die Katalysatoren verantwortlich. Weder liefern die Zuckerabsorber (im nicht verbrauchten Zustand) einen merklichen Beitrag zum gemessenen Druck, noch hat der Anstieg der dynamischen Viskosität des Gasstroms im leeren Rohr einen messbaren Einfluss auf den Druck. Der von den Katalysatoren erzeugte Strömungswiderstand ist sehr unterschiedlich. Generell lässt sich sagen, dass sehr feine Sol-Gel-Materialien und die partiell aufschmelzbaren Vanadiumkatalysatoren die höchste Druckverlusthöhe aufwiesen, während beispielsweise der verwendete Sand (100-200µm) unter den gewählten Versuchsbedingungen, nahezu keinen Strömungswiderstand darstellt.

Insgesamt wurden 582 Proben in den Strömungsrohrreaktoren vermessen, davon 180 im Zehnfach-Strömungsrohrreaktor. Die aktivste Probe war hierbei ein Vanadium-Bismut-Katalysator (02-2-Bi), für den bei 450°C im Einfach-Strömungsrohrreaktor ein Umsatz von 48% ermittelt wurde. Das beste vanadiumfreie Material, ein Chrom-Antimon-Katalysator (Cr<sub>72,1</sub>Sb<sub>27,9</sub>O<sub>x</sub>), erzielte unter den gleichen Messbedingungen einen Umsatz von 34%. Unter identischen Bedingungen erreichte die für die Kalibrierung des Reaktors verwendete industrielle Referenz einen Umsatz von 47% (vgl. Abschnitt 2.1.2.7). Eine andere industrielle Referenz erreichte unter diesen Bedingungen einen Umsatz von ca. 62%.

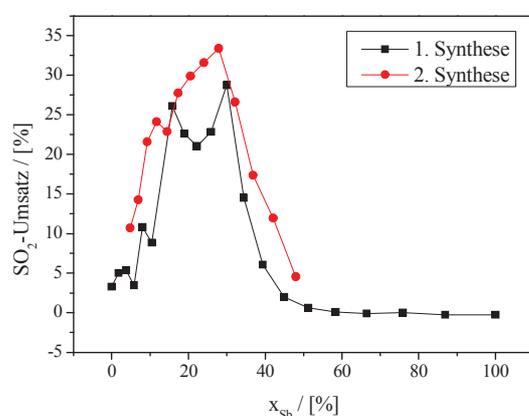
Für einen Überblick über die genauer untersuchten Systeme siehe Kapitel 2.4.

## 2.4 Entwickelte Systeme / Charakterisierung

Die Durchführung der in diesem Kapitel zur Charakterisierung der Proben herangezogenen Physisorptions-, XRD- und RFA-Analysen ist in Abschnitt 3.4 zusammengefasst. Für einen Überblick über die nicht im Detail untersuchten Systeme sei auf Tabelle 36 verwiesen.

### 2.4.1 Das System Chrom / Antimon

Das System Chrom / Antimon wurde während der Suche nach binären und ternären Mischoxidkatalysatoren entdeckt. Zwei Erwähnungen verwandter Systeme in der Literatur konnten gefunden werden, nämlich ein auf Kieselgel geträgertes, über Imprägnierung und Hochdrucksynthese (280°C; 200atm) hergestelltes Chrom(VI)-oxid mit einem 4%igen Antimongehalt<sup>[82]</sup> und ein  $\text{Fe}_7\text{Cr}_2\text{-Sb}_4/\text{Bi}_1/\text{Pb}_{1,5}\text{-O}_x$ -System, welches allerdings nur bei stark erhöhten Temperaturen von 600-650°C, in Mischungen von  $\text{SO}_2$  und reinem  $\text{O}_2$ , Aktivität zeigt.<sup>[134]</sup>



**Abbildung 41:** Umsatz des Systems  $\text{Cr}_{100-a}\text{Sb}_a\text{O}_x$  als Funktion von  $x_{\text{Sb}}$ . Die Synthese wurde wiederholt, da sich zunächst kein eindeutiges Maximum lokalisieren ließ

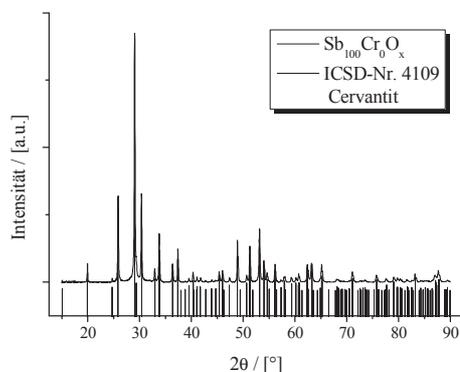
Das System zeigt eine gute Aktivität mit einem Aktivitätsmaximum bei ca.  $\text{Cr}_{72,1}\text{Sb}_{27,9}\text{O}_x$  (RFA-Analyse  $\text{Cr}_{73,0}\text{Sb}_{27,0}\text{O}_x$ ) und damit sehr nahe bei einer Phase der Zusammensetzung  $\text{Cr}_{3/4}\text{Sb}_{1/4}\text{O}_2$ . Die Lage des Maximums ist leichten Streuungen unterlegen, da sich das bei der Synthese verwendete  $\text{SbCl}_5$  als partiell flüchtig erweist (weißliche Abscheidungen an den Rändern der Rollrandgläsern und der für die Synthese verwendeten Probenträger), weshalb der Antimongehalt generell niedriger als die eingesetzte Menge ist.

Die Proben mit hohem Chromgehalt sind schwarz-glänzend und sehr voluminös. Beim Mörsern der Proben verschwindet der Glanz und das Volumen der Proben sinkt deutlich. Bei sehr niedrigen Chromgehalten sind die Proben grau.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ist ein weißes Pulver mit einem leichten Graustich.

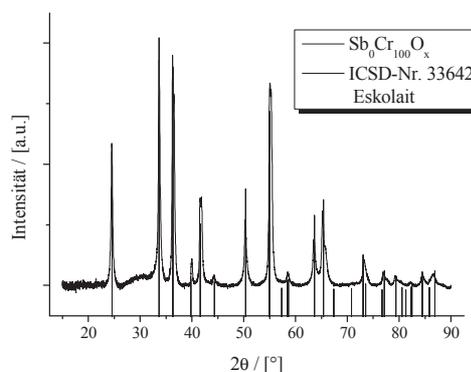
Die Chrom / Antimon-Katalysatoren sind bis auf jene mit sehr hohen Antimongehalten sehr fragil. So gelang es etwa nicht, von den aktivsten Proben eine Siebfraction von 100-200 $\mu\text{m}$  herzustellen. Korrespondierend hierzu weisen die Katalysatorschüttungen einen hohen Strömungswiderstand auf (siehe hierzu das Beispiel in Abbildung 40 und den zugehörigen Text). Die Beimischung von Antimon vervielfacht die spezifische Oberfläche der Katalysatoren. Während die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Proben eine BET-Oberfläche von nur etwa 8  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist, wiesen die Mischoxide spezifische Oberflächen  $> 130\text{m}^2/\text{g}$  auf (siehe Tabelle 18). Die spezifische Oberfläche von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  wurde wegen der aus Vorversuchen bekannten Sublimationstendenz der Probe nicht experimentell bestimmt; diese wird aber aufgrund der Eigenschaften der Probe (Aussehen, Kristallinität, schwache Absorptionswärme von  $\text{SO}_2$ ) als vernachlässigbar eingeschätzt.

Zusammensetzung (Synthese)	Zusammensetzung (RFA)	Chloridgehalt (RFA) [%]	Spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$\text{Cr}_{100}\text{Sb}_0\text{O}_x$	$\text{Cr}_{99,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_x^*$	$<0,2\%$	8
$\text{Cr}_{82,6}\text{Sb}_{17,4}\text{O}_x$	$\text{Cr}_{83,6}\text{Sb}_{16,4}\text{O}_x$	$<0,2\%$	138
$\text{Cr}_{79,5}\text{Sb}_{20,5}\text{O}_x$	$\text{Cr}_{79,3}\text{Sb}_{20,7}\text{O}_x$	$<0,2\%$	(232)
$\text{Cr}_{76,0}\text{Sb}_{24,0}\text{O}_x$	$\text{Cr}_{76,2}\text{Sb}_{23,8}\text{O}_x$	$<0,2\%$	136
$\text{Cr}_{72,1}\text{Sb}_{27,9}\text{O}_x$	$\text{Cr}_{73,0}\text{Sb}_{27,0}\text{O}_x$	$<0,2\%$	162
$\text{Cr}_{67,9}\text{Sb}_{32,1}\text{O}_x$	$\text{Cr}_{69,2}\text{Sb}_{30,8}\text{O}_x$	$<0,2\%$	137
$\text{Cr}_0\text{Sb}_{100}\text{O}_x$	$\text{Sb}_{100}\text{O}_x$	$<0,2\%$	-

**Tabelle 18: Zusammensetzung, Chloridgehalt und spezifische Oberfläche im System Chrom / Antimon**

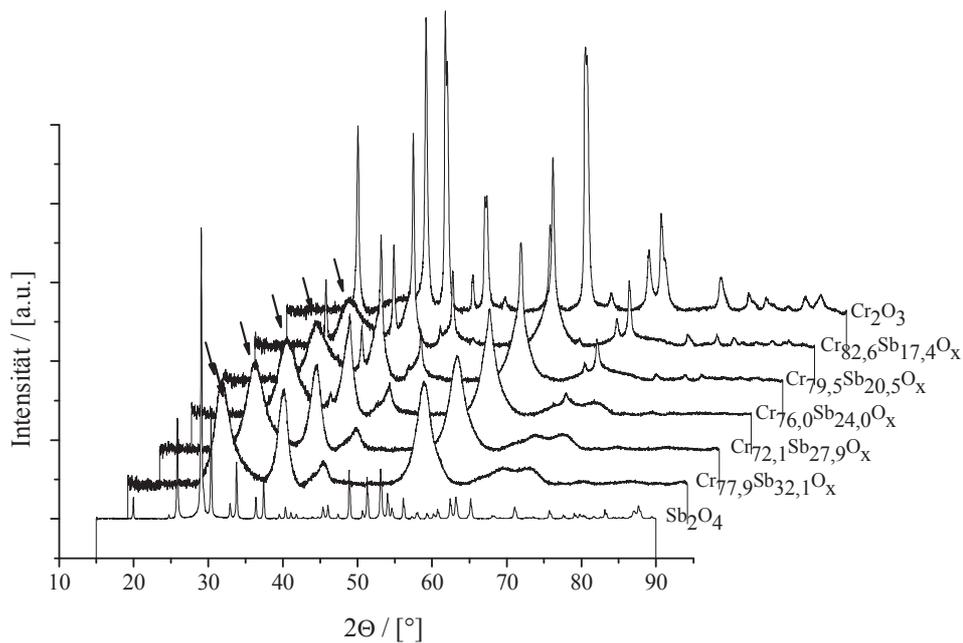


**Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$**



**Abbildung 43: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**

\* Der kleine Antimonanteil von 0,4% der Probe mit der theoretischen Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist keine Messungenauigkeit der RFA, sondern kommt durch die Gasphasendiffusion von Antimon aus den sich im gleichen Ofenraum befindlichen antimonhaltigen Proben zustande.



**Abbildung 44: Pulverdiffraktogramme des Systems Chrom / Antimon – Die Signalintensität der  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ -Phase wurde aus Skalierungsgründen um den Faktor 10 reduziert. Mit Pfeilen hervorgehoben ist die aufkommende tetragonale Phase**

In den Pulverdiffraktogrammen des Systems Chrom / Antimon ist der Wandel der Phasen deutlich zu erkennen. Das über Sol-Gel synthetisierte  $\text{Sb}_{100}\text{Cr}_0\text{O}_x$  besteht aus gut kristallinem orthorhombischem Cervantit ( $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  – ICSD-Nr. 4109), dem  $\text{Sb}_0\text{Cr}_{100}\text{O}_x$  lässt sich das hexagonale Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – ICSD-Nr. 33642) als Phase zuordnen (siehe hierzu Abbildung 42 und Abbildung 43) Im Phasendiagramm des Eskolaites treten zusätzliche Reflexe auf, die Elementarzelle ist leicht verzerrt; dies verursacht eine Symmetrierniedrigung (möglicherweise verursacht von den mittels RFA-Analyse nachgewiesenen Spuren von Sb – siehe Tabelle 18). Im Diagramm durch Pfeile hervorgehoben ist eine sich ausbildende Phase, die durch die tetragonale Rutilstruktur gut charakterisiert wird. Chrom(VI)-Verbindungen, wie sie in dem oben erwähnten Patent beschrieben sind,<sup>[82]</sup> lassen sich in den Pulverdiffraktogrammen nicht erkennen. Ebenso erwähnenswert ist, dass das in Abbildung 43 gezeigte XRD von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  reinphasig ist und auch in keiner der anderen Proben Spuren von Antimon-(oxy)-chloriden gefunden wurden. Auch die RFA-Analysen der Proben zeigen, dass trotz des Einsatzes von  $\text{SbCl}_5$  als Antimonvorstufe keine Chlorrückstände (<0,2%) in der Probe verbleiben.

## 2.4.2 Zinndotierung von Chrom-, Eisen- und Vanadiumoxiden

Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass Zinn, dessen Oxide selbst keinerlei katalytische Aktivität aufweisen, einen stark positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität von sowohl Chrom- wie auch Eisen- und Vanadiumoxiden hat. Abbildung 45 zeigt den Effekt, den die Dotierung auf die drei Basiselemente hat. Aufgelistet ist jeweils die Aktivität der Reinoxide sowie die Aktivität des besten dotierten Systems. Während die Aktivität der drei Basisoxide wie erwartet gering ausfällt und in der Reihenfolge  $V > Fe > Cr$  abnimmt,<sup>[78]</sup> ist in allen drei Fällen eine deutliche Umsatzsteigerung durch die Zinndotierung zu beobachten, welche bisher in der Literatur nicht beschrieben wurde.

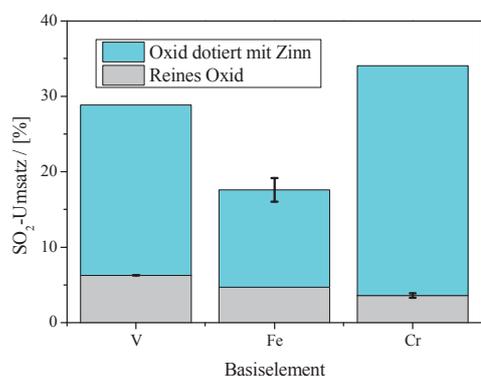


Abbildung 45: Einfluss der Zinndotierung auf die Oxide von V, Fe und Cr. Dargestellt ist der Umsatz des jeweils besten Katalysators jedes Systems

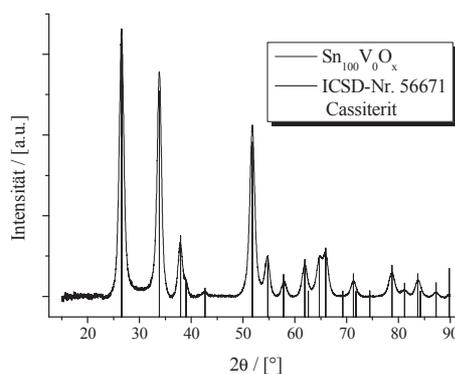


Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm von SnO<sub>2</sub>

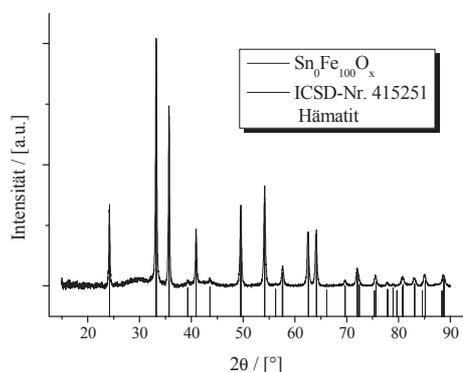


Abbildung 47: Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

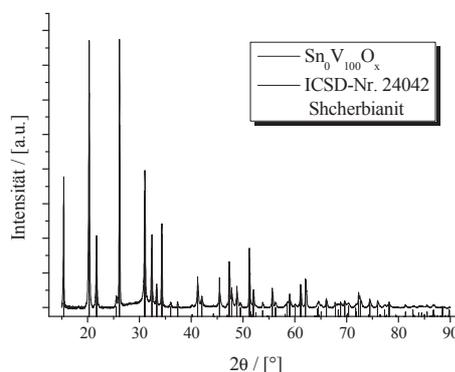


Abbildung 48: Pulverdiffraktogramm von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Abbildung 43 und 46-48 zeigen die Pulverdiffraktogramme der ungemischten Oxide. Alle sind gut kristallin und einphasig. Auf die hier gezeigten XRDs wird mehrfach in der Ergebnisdiskussion innerhalb der sich anschließenden Unterkapitel zurückgegriffen.

Erwähnenswert ist, dass die Sn-Probe sowie die V / Sn-Proben beim Herstellen der Presslinge für die RFA-Analyse ( $\approx 15.000\text{bar}$ ) ihre Farbe ändern. Die reine Sn-Probe ändert ihre Farbe und damit ihre Phase von weiß nach schwarz. Die vanadiumhaltigen Proben nehmen einen deutlich dunkleren Farbton an.

### 2.4.2.1 Das System Chrom / Zinn

Im System Chrom / Zinn zeigt sich, dass schon kleinste Spuren von Zinn die Aktivität der Proben deutlich erhöhen. Das Aktivitätsmaximum ist im Vergleich zu den Fe / Sn und V / Sn – Proben sehr breit und die Messungen sind einer größeren Streuung unterworfen. Die beste Probe des Systems Chrom / Zinn stammt aus einer anderen Syntheserieihe, als der in Abbildung 49 gezeigten, und hat die Zusammensetzung  $\text{Sn}_{18,9}\text{Cr}_{81,1}\text{O}_x$  ( $\text{Sn}_{21,4}\text{Cr}_{78,6}\text{O}_x$  – RFA-Analyse). Diese erreichte bei  $450^\circ\text{C}$  einen Umsatz von 34%.

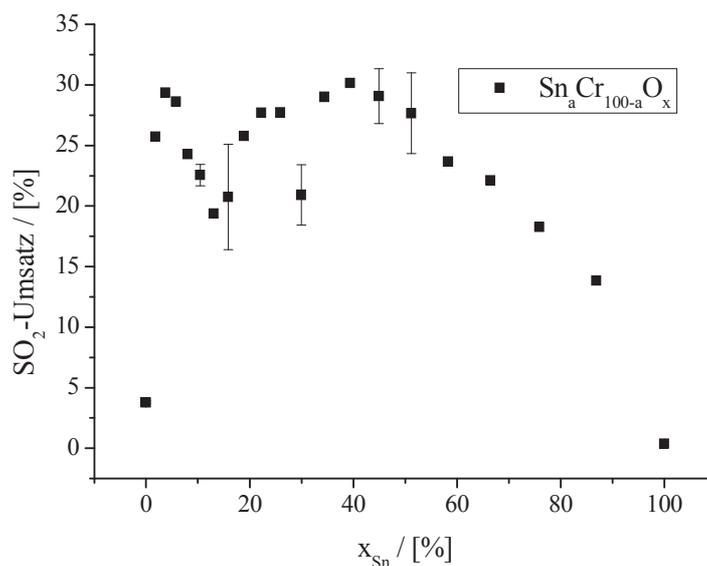
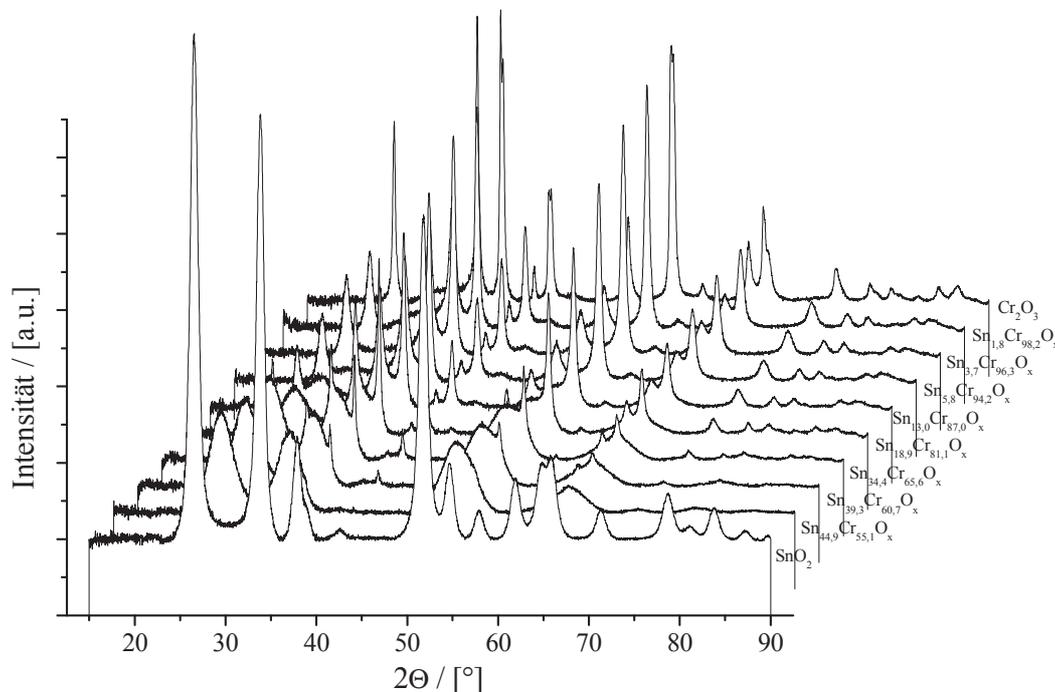


Abbildung 49: Umsatz des Systems  $\text{Sn}_a\text{Cr}_{100-a}\text{O}_x$  als Funktion von  $x_{\text{Sn}}$

Die 1-Punkt-Physisorptionsmessungen zeigen, dass die Dotierung mit Zinn eine deutliche und nahezu linear mit dem Zinngehalt korrelierende Erhöhung der spezifischen Oberfläche bewirkt. Die mittels RFA-Analyse bestimmten Elementgehalte weichen um maximal 1,5% von den während der Synthese durch Pipettieren der Stammlösungen eingestellten Soll-Gehalten ab (siehe jeweils Tabelle 19).

Zusammensetzung (Synthese)	Zusammensetzung (RFA)	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Sb <sub>0</sub> Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	Sb <sub>0,4</sub> Cr <sub>99,6</sub> O <sub>x</sub>	8
Sn <sub>1,8</sub> Cr <sub>98,2</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>1,9</sub> Cr <sub>98,1</sub> O <sub>x</sub>	51
Sn <sub>3,7</sub> Cr <sub>96,3</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>3,9</sub> Cr <sub>96,1</sub> O <sub>x</sub>	76
Sn <sub>5,8</sub> Cr <sub>94,2</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>5,7</sub> Cr <sub>94,3</sub> O <sub>x</sub>	94
Sn <sub>13,0</sub> Cr <sub>87,0</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>12,9</sub> Cr <sub>87,1</sub> O <sub>x</sub>	131
Sn <sub>18,9</sub> Cr <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>21,4</sub> Cr <sub>78,6</sub> O <sub>x</sub>	147
Sn <sub>34,4</sub> Cr <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>33,1</sub> Cr <sub>66,9</sub> O <sub>x</sub>	208
Sn <sub>39,3</sub> Cr <sub>60,7</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>38,7</sub> Cr <sub>61,3</sub> O <sub>x</sub>	239
Sn <sub>44,9</sub> Cr <sub>55,1</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>43,9</sub> Cr <sub>56,1</sub> O <sub>x</sub>	257
Sn <sub>100</sub> Cr <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	61

Tabelle 19: Zusammensetzung und spezifische Oberfläche im System Chrom / Zinn

Abbildung 50: Pulverdiffraktogramme des Systems Chrom / Zinn. Das System wird sehr gut durch ICSD-Referenzen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub> beschrieben

In den Pulverdiffraktogrammen des Systems Chrom / Zinn sind tetragonales Cassiterit (SnO<sub>2</sub> – ICSD-Nr. 55571) und das hexagonale Eskolait (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ICSD-Nr. 33642) als gut kristalline Phasen durchgängig erkennbar. Die Ausbildung einer Mischphase ist nicht zu erkennen. Nur eine Verbreiterung der Reflexe bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme ist zu beobachten, es sieht also so aus, als würden in dem System beide Phasen nebeneinander vorliegen.

### 2.4.2.2 Das System Eisen / Zinn

Im System Eisen / Zinn zeigt sich ein gut ausgeprägtes Aktivitätsmaximum (siehe Abbildung 51). Die beste Probe stammt aus einer zweiten (optimierten) Syntheserieihe und hat die Zusammensetzung  $\text{Sn}_{25,9}\text{Fe}_{74,1}\text{O}_x$  ( $\text{Sn}_{26,1}\text{Fe}_{73,9}\text{O}_x$  – RFA-Analyse), welche sehr nahe bei der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{3/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_3$  liegt. Diese erreichte bei  $450^\circ\text{C}$  einen Umsatz von 18%.

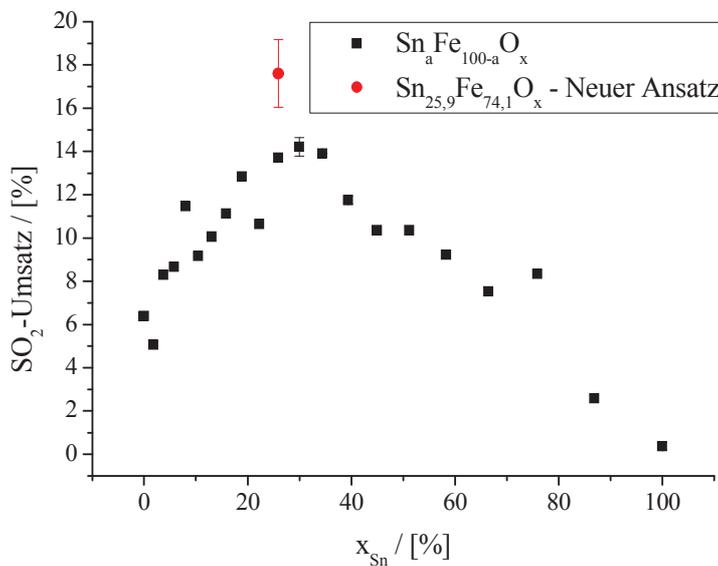


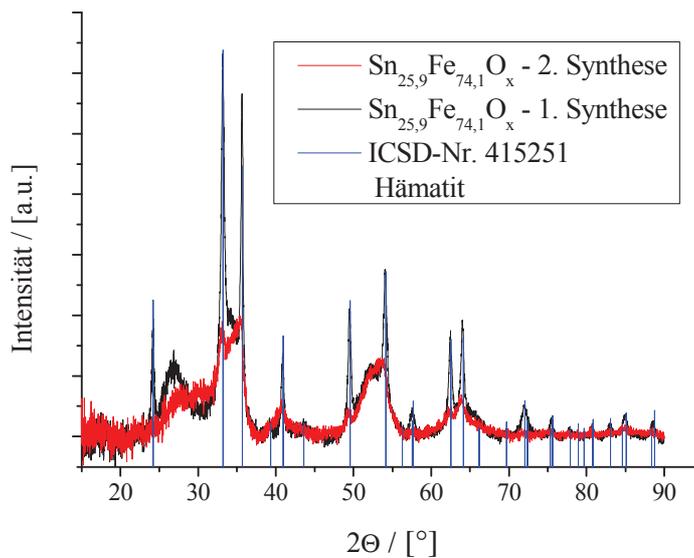
Abbildung 51: Umsatz des Systems  $\text{Sn}_a \text{Fe}_{100-a} \text{O}_x$  als Funktion von  $x_{\text{Sn}}$

Wie im System Cr / Sn zeigen die 1-Punkt-Physisorptionsmessungen, dass die Dotierung mit Zinn eine deutliche Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bewirkt. Die mittels RFA-Analyse bestimmten Elementgehalte weichen um maximal 1,8% von den während der Synthese durch Pipettieren der Stammlösungen eingestellten Soll-Gehalten ab (siehe jeweils Tabelle 20).

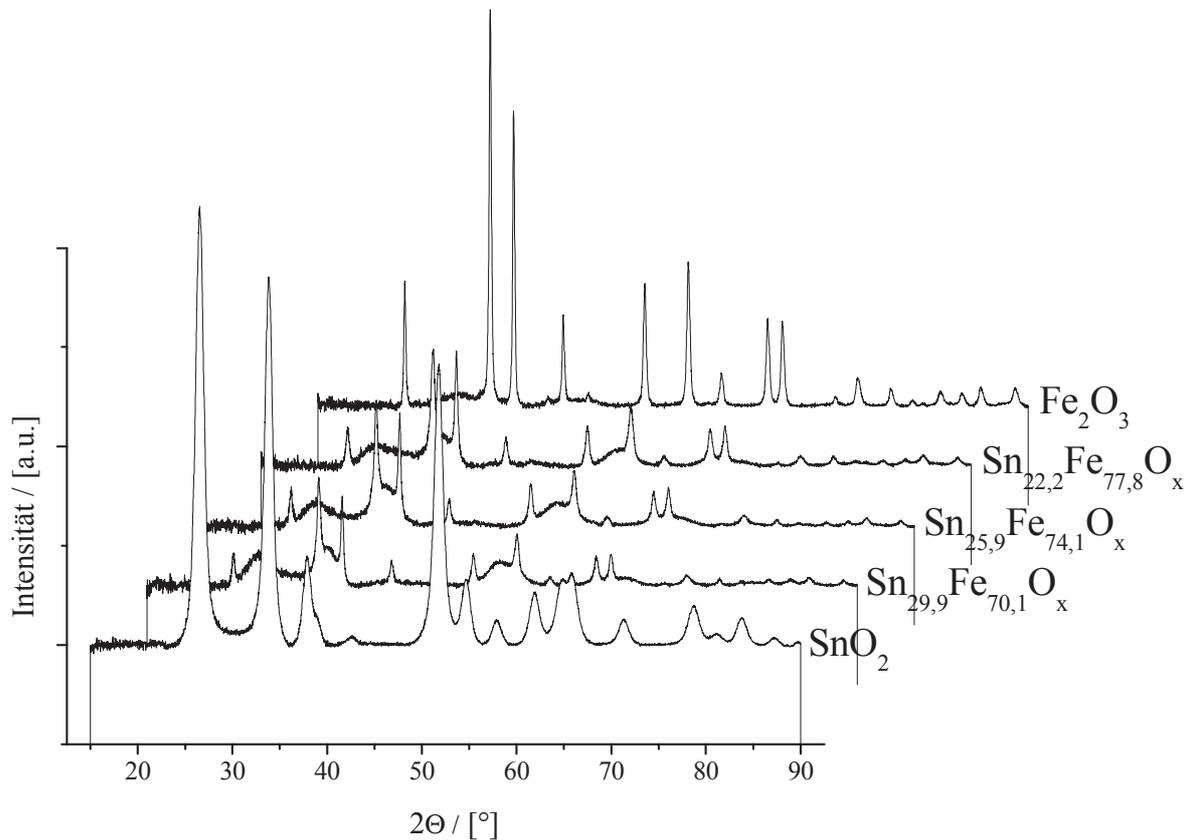
Zusammensetzung (Synthese)	Zusammensetzung (RFA)	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Sn <sub>0</sub> Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	21
Sn <sub>22,2</sub> Fe <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>21,2</sub> Fe <sub>78,8</sub> O <sub>x</sub>	97
Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>27,7</sub> Fe <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	108
Sn <sub>29,9</sub> Fe <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>30,7</sub> Fe <sub>69,3</sub> O <sub>x</sub>	116
Sn <sub>100</sub> Cr <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	Sn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	61
Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> – 2. Synthese	Sn <sub>26,1</sub> Fe <sub>73,9</sub> O <sub>x</sub>	205

**Tabelle 20: Zusammensetzung und spezifische Oberfläche im System Eisen / Zinn**

Bemerkenswert ist, dass bei der zweiten Synthese der Probe Sn<sub>25,9</sub>Fe<sub>74,1</sub>O<sub>x</sub> eine nahezu doppelt so hohe spezifische Oberfläche erzielt wurde. Dies spiegelt sich auch in der höheren Aktivität der Probe nieder. Die Unterschiede sind auch in den Pulverdiffraktogrammen zu erkennen. Die zweite Sn<sub>25,9</sub>Fe<sub>74,1</sub>O<sub>x</sub>-Probe hat eine deutlich geringere Kristallinität (Abbildung 52).



**Abbildung 52: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Sn<sub>25,9</sub>Fe<sub>74,1</sub>O<sub>x</sub> in der ersten und zweiten Synthese. Das Diagramm ist unterlegt mit einer ICSD-Referenz von hexagonalem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



**Abbildung 53: Pulverdiffraktogramme des Systems Eisen / Zinn. Die gemischten Oxide behalten die hexagonale Struktur des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei. Die Signalintensität der  $\text{SnO}_2$ -Phase wurde aus Skalierungsgründen um den Faktor 3 reduziert**

In den Pulverdiffraktogrammen des Systems Chrom / Zinn sind tetragonales Cassiterit ( $\text{SnO}_2$  – ICSD-Nr. 55571) und das hexagonale Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – ICSD-Nr. 415251) als Phasen erkennbar. In den gemischten Oxiden ist die tetragonale  $\text{SnO}_2$ -Phase nicht zu erkennen. Neben Hämatit werden von der Auswertesoftware (X’Pert Highscore Plus 2.2.3) für die Mischoxide hexagonale Phasen vom Typ  $\text{Fe}_{1,874}\text{Sn}_{0,096}\text{O}_3$  vorgeschlagen.<sup>[135]</sup>

### 2.4.2.3 Das System Vanadium / Zinn

Im System Vanadium / Zinn zeigt sich ein gut ausgeprägtes Aktivitätsmaximum (siehe Abbildung 54). Die beste Probe hat die Zusammensetzung  $\text{Sn}_{65}\text{V}_{35}\text{O}_x$  ( $\text{Sn}_{63,0}\text{V}_{37,0}\text{O}_x$  – RFA-Analyse). Diese erreichte bei  $450^\circ\text{C}$  einen Umsatz von 28%.

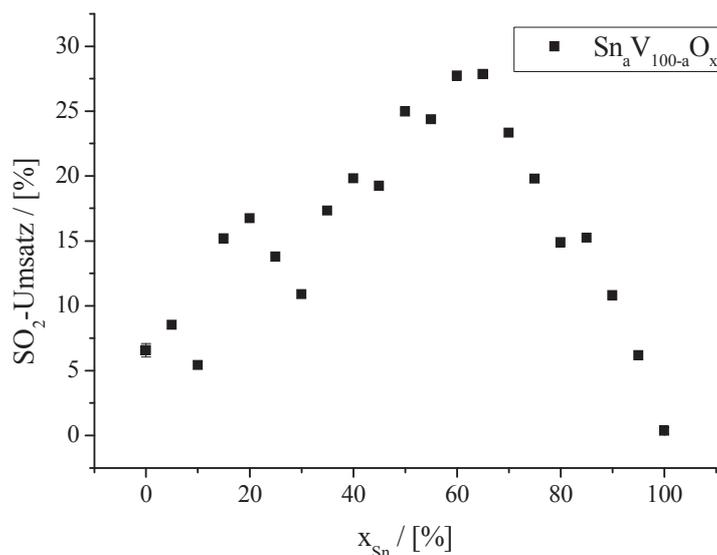
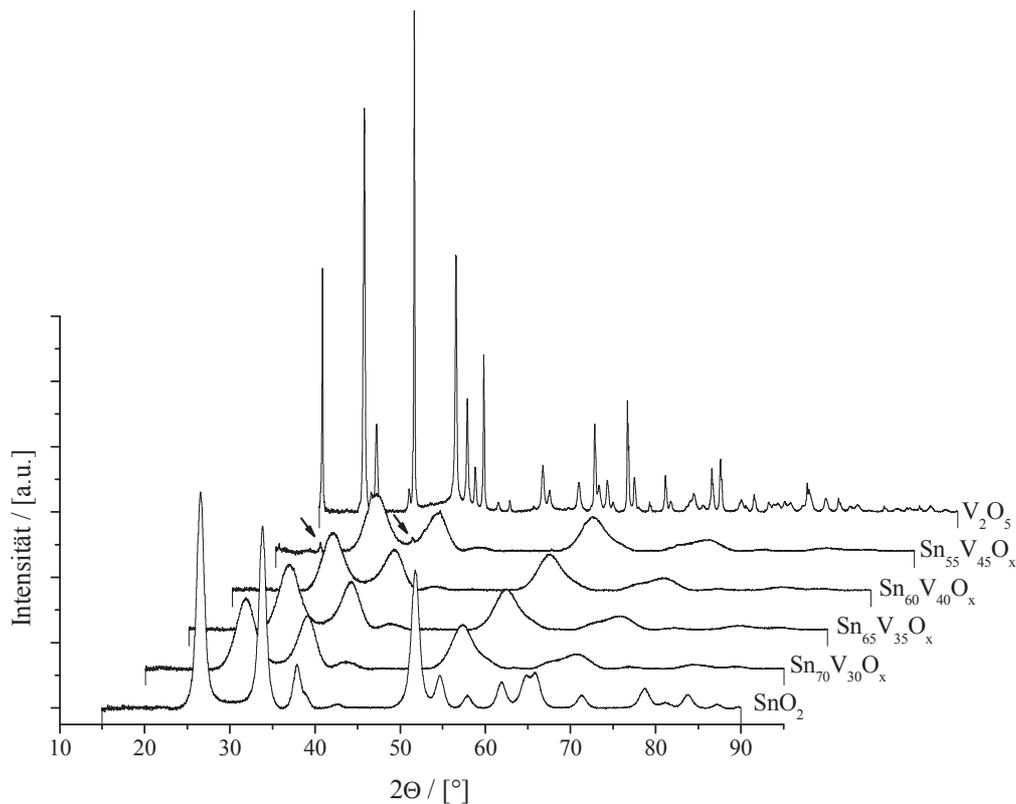


Abbildung 54: Das System  $\text{Sn}_a\text{V}_{100-a}\text{O}_x$  als Funktion von  $x_{\text{Sn}}$

Wie in den beiden vorherigen Systemen zeigen die 1-Punkt-Physisorptionsmessungen, dass die Dotierung mit Zinn eine deutliche Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bewirkt. Die mittels RFA-Analyse bestimmten Elementgehalte weichen um maximal 2,8% von den während der Synthese durch Pipettieren der Stammlösungen eingestellten Soll-Gehalten ab (siehe jeweils Tabelle 21).

Zusammensetzung (Synthese)	Zusammensetzung (RFA)	Spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$\text{Sn}_{100}\text{V}_0\text{O}_x$	$\text{V}_{100}\text{O}_x$	19
$\text{Sn}_{55}\text{V}_{45}\text{O}_x$	$\text{Sn}_{52,2}\text{V}_{47,8}\text{O}_x$	240
$\text{Sn}_{60}\text{V}_{40}\text{O}_x$	$\text{Sn}_{57,4}\text{V}_{42,6}\text{O}_x$	257
$\text{Sn}_{65}\text{V}_{35}\text{O}_x$	$\text{Sn}_{63,0}\text{V}_{37,0}\text{O}_x$	289
$\text{Sn}_{70}\text{V}_{30}\text{O}_x$	$\text{Sn}_{67,6}\text{V}_{32,4}\text{O}_x$	264
$\text{Sn}_{100}\text{Cr}_0\text{O}_x$	$\text{Sn}_{100}\text{O}_x$	61

Tabelle 21: Zusammensetzung und spezifische Oberfläche im System Eisen / Zinn



**Abbildung 55: Pulverdiffraktogramme des Systems Vanadium / Zinn – Die letzten Spuren der  $V_2O_5$ -Shcherbianitphase im System  $Sn_{55}V_{45}O_x$  sind mit Pfeilen hervorgehoben**

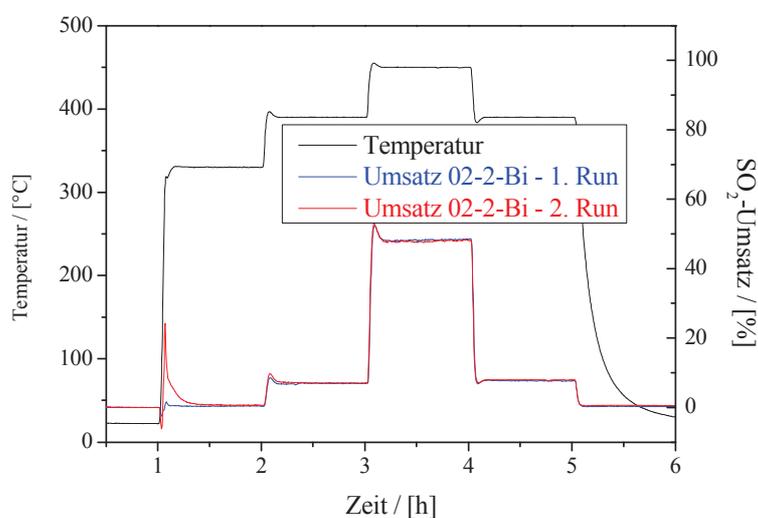
In den Pulverdiffraktogrammen des Systems Vanadium / Zinn ist der Wandel der Phasen deutlich zu erkennen. Das über Sol-Gel synthetisierte  $Sn_0V_{100}O_x$  besteht aus gut kristallinem orthorhombischem Shcherbianit ( $V_2O_5$  – ICSD-Nr. 24042), dem  $Sn_{100}V_0O_x$  lässt sich Cassiterit ( $SnO_2$  – ICSD-Nr. 56671) als Phase zuordnen, welches in Rutilstruktur vorliegt (siehe hierzu Abbildung 46). Überreste der Shcherbianitphase lassen sich im XRD bis zur Verbindung  $Sn_{55}V_{45}O_x$  nachweisen. Die gemischten Oxide weisen einen grob kristallinen Rutilphasenanteil auf. Die gemischten Verbindungen sind allerdings weiterhin deutlich orangefarbig, was ein Indiz für das Vorliegen von Polyvanadat-Verbindungen ist (siehe hierzu die Ausführungen in Abschnitt 2.4.3).

### 2.4.3 Das System Vanadium / Bismut

In einem Patent der *Industrie Chimiche Dr. Baslini* von 1956 wurde der stark positive Einfluss von Bismut auf die Aktivität von auf Wasserglas und Kieselgur geträgerten Vanadiumkatalysatoren beschrieben.<sup>[86]</sup> In den zum Patent gehörigen Graphen wird gezeigt, dass insbesondere die Tieftemperaturaktivität der Vanadium-Bismut-Katalysatoren jene der nur Vanadium als aktive Komponente enthaltenden Katalysatoren deutlich übertrifft. Daher wurden, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, 27 Katalysatoren nach den in dem Patent beschriebenen Synthsevorschriften präpariert (siehe Abschnitt 2.2.3) und auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht.

Ebenfalls abgeleitet von dem oben erwähnten Patent wurde Bismut als Element in den Prozess der Hochdurchsatzsuche miteinbezogen und es wurden über die Ethylenglykolroute bismutdotierte Katalysatoren synthetisiert. Den höchsten Umsatz dieser kaum aktiven Proben erreichte das alkalimetallfreie System  $V_{98}Bi_2O_x$  mit 12,3% bei 450°C. Die Probe  $V_{98}Bi_2O_x$  ist gleichzeitig die aktivste Substanz in Bibliothek I (vgl. Abschnitt 2.3.1.4).

Der beste Katalysator des Systems Vanadium / Bismut erreichte im einfachen Strömungsrohrreaktor einen stabilen Umsatz von 48% bei 450°C und damit den höchsten Umsatz der im Verlauf dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren; die Aktivität bei 390°C ist im Gegensatz zu den Angaben in dem Patent allerdings eher gering (siehe Abbildung 56).



**Abbildung 56:** Vermessung des besten Katalysators des Systems Vanadium / Bismut. Gezeigt sind die Messung sowie eine zweite Reproduktionsmessung

Die Aktivität des Systems bei erhöhten Temperaturen ist zunächst nicht ungewöhnlich, enthält das Material doch mit hohen Beladungen an Vanadium als aktiver Spezies, Natrium und Kalium als Promotoren sowie einem  $\text{SiO}_2$ -Träger, alle Komponenten klassischer Schwefelsäurekatalysatoren, nur ergänzt um den Zusatz von Bismut. Daher lag der Fokus der Untersuchungen zum System Vanadium / Bismut auch nicht auf der Optimierung der Umsätze der entwickelten Systeme, sondern auf der Klärung der Frage, in wieweit Bismut als Komponente Auswirkungen auf die Aktivität von Schwefelsäurekatalysatoren hat.

Hierzu sollen zunächst die Synthesevorschriften näher betrachtet werden und dann die Aktivität auf analoge Weise synthetisierter Proben, mit und ohne Bismutzusatz, untersucht werden.

Bemerkenswert an den Synthesevorschriften in dem Patent ist, dass im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten  $\text{SO}_2$ -Oxidations-Katalysatoren, welche nur eine geringe spezifische Oberfläche von ca.  $2\text{-}5\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen (und diese auch nicht benötigen, da sie als Schmelze vorliegen),<sup>[95]</sup> die auf Wasserglas basierenden Synthesen auf eine höhere spezifische Oberfläche hinarbeiten. So hat etwa die Probe 02-2-Bi, welche die höchste katalytische Aktivität zeigt, eine spezifische Oberfläche von  $42\text{m}^2/\text{g}$ .

Bei der Präparation der für Störungen äußerst sensiblen Systeme (Synthesevorschriften im Abschnitt 3.2.3) fällt auf, dass im Gegensatz zu den Patentangaben das Lösen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht möglich ist. Diese lösen sich stattdessen sehr gut in kleinsten Mengen  $\text{HNO}_3$  (konz.) sowie für etwa eine halbe Stunde in eisgekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v). Tropft man die so präparierten Bismutlösungen in Wasser, alkalische Lösungen oder Lösungen von Natriumsilikat (Wasserglas), so kommt es je nach Zugabegeschwindigkeit, pH und Temperatur des Mediums zu einem Ausfällen kolloidaler oder fester Bismutspezies aus der Lösung. Es ist also davon auszugehen, dass im sich später formierenden Gel eine nur in geringem Maße homogene Dispersion von Bismut vorliegt, bzw. Bismutoxid- / Bismuthydroxidspezies die Keime der sich bei der Gelierung bildenden Partikel darstellen.

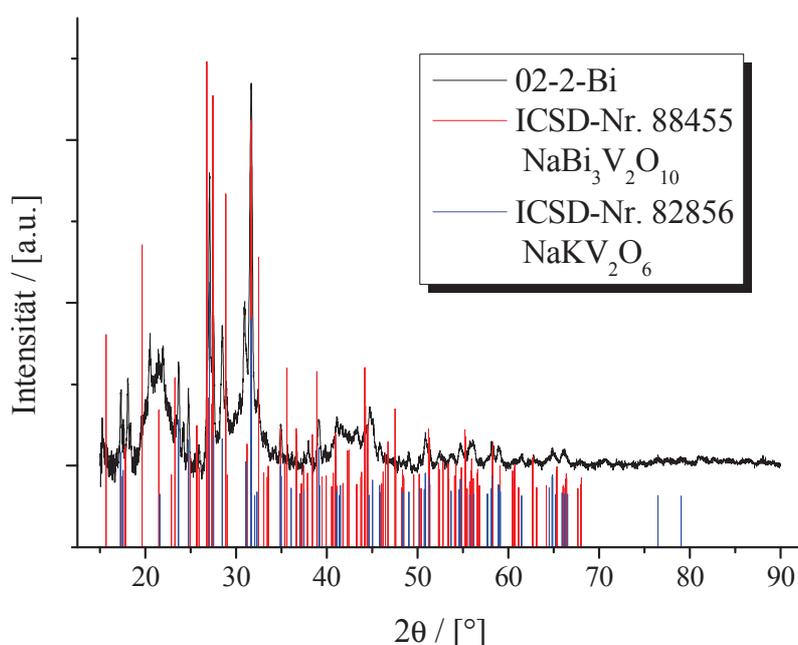
Problematisch bei der Präparation der Proben sind die Auswirkungen lokaler pH-Änderungen, wie sie beim Senken des pH-Wertes durch Zutropfen verdünnter Schwefelsäure auftreten. Dieser Schritt ist nötig, da Wasserglas, welches selbst stark basisch ist, erst bei etwa neutralen pH-Werten zu gelieren beginnt. Durch die kurzfristigen lokalen pH-Senkungen an der Eintropfstelle entstehen intermediär Spezies, welche sich nach der Equilibrierung des pH nicht wieder bzw. nur langsam wieder zurückbilden. Im Fall von Wasserglas macht sich dies durch Schlierenbildung bemerkbar; im Falle von Vanadium durch Gelbfärbungen an der

Eintropfstelle, welche, während sie bei hohen Umgebungs-pH-Werten sofort wieder verschwindet, schließlich das sich bildende Gelb färben. Die so entstandene Färbung geht allerdings im Verlauf von Stunden oder beim Erwärmen wieder vollständig verloren. Erklären lässt sich dieser Effekt durch die Kondensation gelber Vanadium-Polyanionen, welche sich durch die lokale pH-Wertabsenkung bilden. Deren Rückumwandlung in das farblose Vanadat vollzieht sich allerdings nur langsam:

„Die alkalische Lösung (von Orthovanadat  $[\text{VO}_4]^{3-}$ ) ist farblos. Bei langsamen Ansäuern tritt gelbe, dann orange-gelbe Farbe unter Bildung von Dekavanadat  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  auf.“



Beim Ansäuern des beim Auswaschen der Probe anfallenden Eluats verfärbt dieses sich gelb. Dies zeigt, dass ein nicht unerheblicher Teil des bei der Synthese zugegebenen Vanadiums wieder ausgewaschen wird. Der Elementgehalt musste daher im Nachhinein per RFA-Analyse verifiziert werden; dies ist für Natrium wegen seines geringen Elementargewichts und der damit korrelierenden geringen Fluoreszenzausbeute und -stärke allerdings nur qualitativ möglich. Die RFA-Analyse der aktivsten Probe ergab eine molare Zusammensetzung von  $\text{Na}_a\text{Si}_{76,9}\text{S}_{1,5}\text{K}_5\text{V}_{13,8}\text{Bi}_{2,8}\text{O}_x$ .

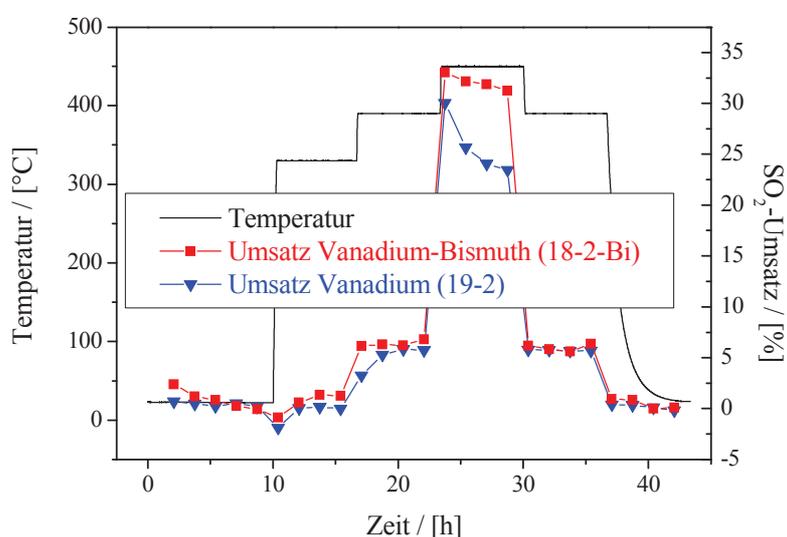


**Abbildung 57:** Pulverdiffraktogramme des aktivsten Vanadium / Bismut – Katalysators. Als Phasen identifizierbar sind  $\text{NaKV}_2\text{O}_6$  sowie  $\text{NaBi}_3\text{V}_2\text{O}_{10}$  (aus Übersichtsgründen wurden nur die stärkeren Reflexe der ICSD-Referenzen aufgetragen)

In dem in Abbildung 57 gezeigten Pulverdiffraktogramm eines Vanadium / Bismut-Katalysators lassen sich trotz der schlechten Kristallinität zwei Phasen ausmachen: triklines  $\text{NaBi}_3\text{V}_2\text{O}_{10}$  (ICSD-Nr. 88455) sowie monoklines  $\text{NaKV}_2\text{O}_6$  (ICSD-Nr. 82856). Im Pulverdiffraktogramm nicht zu sehen sind Reflexe, die Sulfaten oder Silikaten zugeordnet werden können; die RFA-Analyse zeigt allerdings, dass das Auswaschen der Sulfate nicht quantitativ verläuft und diese noch ca. 1,5mol% Schwefel enthalten. Aus dem Fehlen der Silikatreflexe lässt sich folgern, dass die niedrige Präparationstemperatur bei der Synthese nicht ausreicht, den amorphen Träger aus Wasserglas kristallisieren zu lassen.

Die 27 Wasserglasproben sind insgesamt sehr feinteilig, viele der getrockneten und kalzinierten Proben beginnen schon beim Öffnen der Gefäße zu stauben. Die Farbigkeit der Proben variiert je nach Präparationsmethode und Kalzinierungstemperatur von schneeweiß bis kräftig orange. Die besten Proben sind schneeweiß, was auf einen sehr geringen Anteil von Polyvanadaten schließen lässt (siehe oben).

Bei den Messungen zeigte sich, dass die Zugabe von Bismut nur einen geringen Einfluß auf die Aktivität der Katalysatoren hatte, allerdings deren Stabilität bei hohen Temperaturen erhöht. Dies ist beispielhaft in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58: Vergleich zweier bis auf die Bismutkomponente in identischer Weise synthetisierter und vermessener Proben. Messung im 10fach-Strömungsrohrreaktor**

In Abbildung 58 ist der Umsatz zweier Katalysatoren, welche, bis auf die Zugabe der Bismutkomponente bei der Synthese, in identischer Weise synthetisiert und vermessen wurden. Man sieht, dass die Aktivität des bismutfreien Katalysators bei 450°C rasch

einbricht; die Aktivität des bismuthaltigen Katalysators sinkt zwar bei 450°C auch etwas ab, aber nicht so ausgeprägt wie jene des bismutfreien Katalysators. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Dotierung mit Bismut zwar nicht die inhärente Aktivität des Systems steigert, aber der Deaktivierung des Systems etwa durch eine erhöhte Sinterstabilität des Trägers entgegenwirkt.

Der in dem Patent ausgewiesene stark positive Einfluss von Bismut auf die Niedertemperaturaktivität von Vanadiumkatalysatoren ließ sich nicht reproduzieren. Der positive Einfluss von Bismut auf die Stabilität der auf Wasserglas basierenden Katalysatoren bei hohen Temperaturen ist zwar nachweisbar, allerdings sind die auf Wasserglas basierenden Systeme wegen ihrer im Vergleich zu den auf Kieselgur basierenden Systemen höheren spezifischen Oberfläche auch inhärent anfälliger für Sinterprozesse. Daher wurden die Versuche zur Bismutdotierung trotz der guten Aktivität der Proben eingestellt.

#### **2.4.4 Das System Vanadium / Selen**

In einem im Rahmen dieser Arbeit von A. Zang durchgeführten Vertiefungspraktikum wurde der Einfluss von Hydrogenselenaten auf Gemische von Pyrosulfaten, welche als Modellsystem dienten, untersucht.

Pyrosulfatschmelzen wurden als Modellsystem verwendet, da sich zeigte, dass vanadiumhaltige Mischungen mit dem zur Verfügung stehenden thermischen Analyseapparaturen nicht vermessen werden konnten.

Für die Untersuchungen wurde zunächst ein Phasendiagramm von Natrium- und Kaliumpyrogensulfat aufgenommen. Zwar ist in der Literatur schon ein solches Phasendiagramm bekannt (siehe Abbildung 59),<sup>[103]</sup> es wurde aber nochmals eines aufgezeichnet, um einschätzen zu können, ob mit dem zur Verfügung stehenden DTA-Sensor vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können (Abbildung 60).

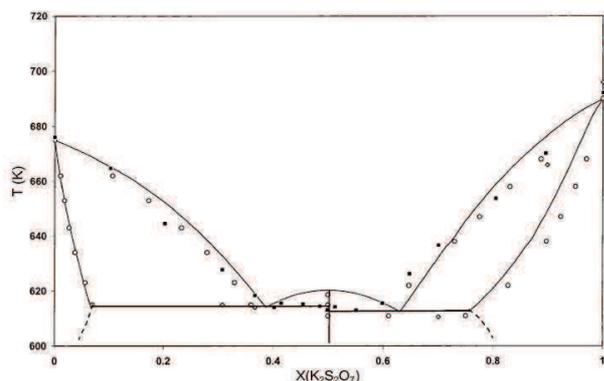


Abbildung 59: Phasendiagramm von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  nach Rasmussen et al.<sup>[103]</sup>

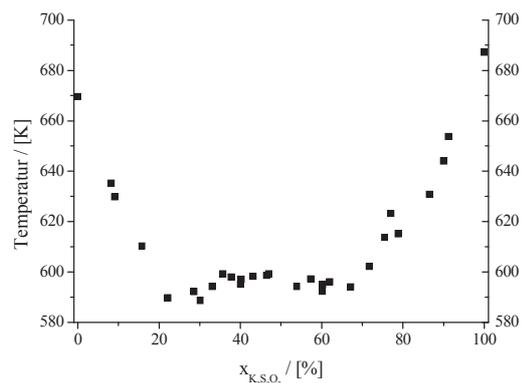
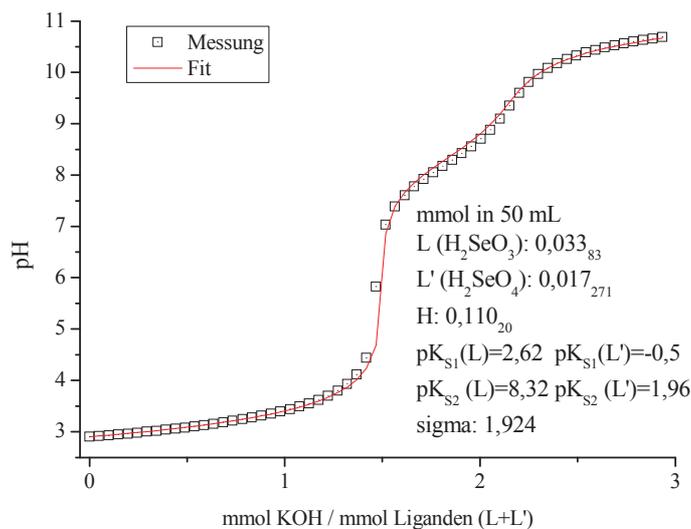


Abbildung 60: Gemessenes Phasendiagramm von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Beim Vergleich der beiden Abbildungen fällt auf, dass die mit unserem DSC-System aufgenommene Kurve ca. 20K unter jener von Rasmussen et al. liegt. Dies liegt wahrscheinlich im Aufnahmeverfahren begründet, da die von A. Zang an unserer DSC aufgenommenen Schmelzpunkte alle aus dem onset der Abkühlkurve bestimmt wurden und möglicherweise auch einer Unterkühlung unterlagen. Dennoch zeigen sich wie auch im Phasendiagramm aus der Literatur deutliche Schmelzpunktminima. Daher wurden die Mischungen  $\text{K}_{1,2}\text{Na}_{0,8}\text{S}_2\text{O}_7$  sowie  $\text{K}_{0,8}\text{Na}_{1,2}\text{S}_2\text{O}_7$  als Ausgangspunkte für die Selendotierung verwendet, um zu überprüfen, ob es möglich ist, den Schmelzpunkt dieser Mischungen weiter zu senken.

Hierzu wurde zunächst versucht,  $\text{NaHSeO}_4$  und  $\text{KHSeO}_4$  durch Titration wässriger Selensäure herzustellen, um diese unter thermischer Wasserabspaltung in die korrespondierenden Pyroselenate zu verwandeln. Die von den entstandenen Feststoffen aufgenommenen XRDs zeigten allerdings, dass diese nicht phasenrein waren. Eine thermogravimetrische Analyse der Substanzen ergab, dass die entstandenen Produkte eher der Zusammensetzung  $\text{Na}/\text{KHSeO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  entsprachen und das empfindliche Selenation ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) während oder sogar schon vor der Reaktion zum größten Teil in das Selenion ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) umgewandelt wurde.

Dieser Befund wird weiter untermauert durch eine von S. Wilbrand im Arbeitskreis für Koordinationschemie an der Universität des Saarlands durchgeführte potentiometrische Titration der wässrigen Selensäure mit KOH. Die Titration (siehe Abbildung 61) ergab für eine frische Charge der Selensäure, dass während die Protonenkonzentration der verwendeten Selensäure mit den Konzentrationsangaben des Herstellers übereinstimmt, die aus der Kurve berechneten  $\text{pK}_s$ -Werte jenen der Selenigen Säure (2,62 und 8,32) und nicht jenen der Selensäure (-0,5 und 1,96) entsprechen.<sup>[114]</sup>



**Abbildung 61: Potentiometrische Titration der „Selensäure“ mit KOH**

Trotz der Reduktion der präparierten selenhaltigen Salze wurde deren Einfluss auf den Schmelzpunkt der Pyrosulfate von A. Zang untersucht.

Es zeigte sich, dass eine etwa 10%ige Dotierung ( $x_{\text{Se}} = 10\%$ ) mit  $\text{KHSeO}_3$  den Schmelzpunkt von  $\text{K}_{1,2}\text{Na}_{0,8}\text{S}_2\text{O}_7$  von  $324^\circ\text{C}$  (597K) um  $13^\circ\text{C}$  auf etwa  $310,5^\circ\text{C}$  (583,5K) senken konnte.

Allerdings zeigte sich in der TGA/DSC auch die Flüchtigkeit der entstandenen Gemische. Der Aufschmelzprozess wurde immer von Zersetzungserscheinungen begleitet, welche sich durch einen Gewichtsverlust der Probe sowie als weiße Abscheidungen von  $\text{SeO}_2$  auf den kalten Glasteilen am Auslass der TGA/DSC bemerkbar machten.

Im Anschluss an diese Voruntersuchungen wurden Alkali-Selensalze präpariert und in Form von Imprägnations- und Sol-Gel-Techniken in alkalidotierte Vanadiumkatalysatorsysteme eingebracht. In keiner der so präparierten Proben war eine signifikante Umsatzsteigerung gegenüber der selenfreien Kontrollgruppe zu erkennen. Bei Aktivitätsmessungen im Strömungsrohr zeigte sich, dass Selen in elementarer Form zusammen mit  $\text{SO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als rotes öliges Gemisch am Reaktorausgang auskondensiert, also reduziert und weitgehend ausgetragen wird.

Daher wurden die Versuche zur Selendotierung eingestellt.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Messaufbauten und Kalibration

#### 3.1.1 Infrarotthermographie

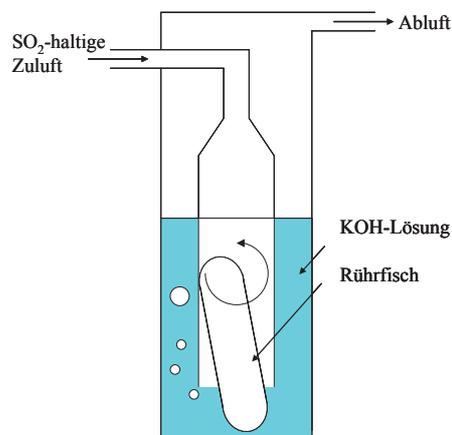
##### 3.1.1.1 Aufbau des Infrarotthermographie-Messtandes

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete ecIRT-Messtand und der zugehörige Reaktorblock werden in Abbildung 11 und 12 auf Seite 25 dargestellt. Der prinzipielle Aufbau wurde bereits mehrfach in vorherigen Arbeiten<sup>[18;126-128]</sup> sowie in einem während dieser Dissertation entstandenen Übersichtsartikel<sup>[46]</sup> detailliert beschrieben. Ein Messprotokoll, welches auch Spezifikationen der verwendeten Geräte enthält, findet sich in Abschnitt 3.3.1. Daher werden an dieser Stelle nur die Modifikationen am Aufbau stichpunktartig spezifiziert.

- Für SO<sub>2</sub> und HCl wurden korrosionsbeständige Massenflussregler verbaut (SO<sub>2</sub> –MKS – 1179AXS1CS1BK – Kalrezdichtung – 50 Nml N<sub>2</sub>/min – Konversionsfaktor 0,68), welche über die vorhandene Hard- und Software angesteuert werden können.
- Zum Schutz der vorhandenen Massendurchflussregler wurden diese durch Absperrhähne vor dem Eintrag von SO<sub>2</sub> und HCl geschützt.
- Um den Eintrag von Wasser in Vorratsflaschen, Vordruck- und Massenflussregler von SO<sub>2</sub> und HCl zu verhindern, wurde der N<sub>2</sub>-Spülleitung eine Molsieb-Kartusche (3Å – Roth) mit Kobaltchlorid-basiertem Drierit®-Feuchteindikator vorgeschaltet.
- Da sich in ersten Versuchen zeigte, dass der vorhandene Reaktorblock bedingt durch die aggressiven Medien der Korrosion unterlag, wurde ein neuer Reaktor von R. Richter entwickelt und gebaut. Bei diesem wurde der Edelstahl durch Inconel 625 ersetzt, welches eine bedeutend höhere Korrosionsbeständigkeit aufweist.<sup>[136]</sup> Ebenso wurden die bislang verwendeten Zuleitungen durch solche aus Hastelloy C276 ersetzt.
- Durch den Reaktorumbau änderten sich dessen Heizleistung, Wärmekapazität und thermische Trägheit. Daher musste eine neue Justierfunktion, welche den Zusammenhang zwischen eingestellter und real im Reaktorinnenraum herrschender Temperatur wiedergibt, aufgenommen werden. Diese ergab sich zu  $T_{\text{real}} = 0,81 \cdot T_{\text{set}} + 2,57^{\circ}\text{C}$  |  $R^2 = 0,99957$  mit einem Gültigkeitsbereich von  $100^{\circ}\text{C} \geq T_{\text{set}} \leq 465^{\circ}\text{C}$ . Die

Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Zentrum und Peripherie des Reaktors beträgt etwa  $1^\circ\text{C}$  bei  $T_{\text{real}} = 300^\circ\text{C}$  und etwa  $4^\circ\text{C}$  bei  $T_{\text{real}} = 400^\circ\text{C}$ .

- Zur Neutralisierung des austretenden  $\text{SO}_2 / \text{SO}_3$ , wurde dem IR-Reaktor eine mit konzentrierter KOH gefüllte Waschflasche nachgeschaltet. Um ein Verstopfen der Zuleitung durch Kaliumsalze zu verhindern, ist diese von einem Glasbläser dahingehend modifiziert worden, dass ein senkrecht stehender Rührfisch von ca.  $0,8\text{cm } \varnothing \cdot 6\text{cm}$  Länge in ihr Platz findet und durch seine Bewegung sich bildende Kristalle abträgt (siehe Abbildung 62).



**Abbildung 62: Modifizierte Waschflasche. Das  $\text{SO}_2$  wird in der KOH-Lösung quantitativ neutralisiert. Der sich drehende Rührfisch verhindert ein Verstopfen der Waschflasche**

- Für die Messungen bei  $T_{\text{real}} = 450^\circ\text{C}$  wurde der Reaktor, um die Intensität der thermischen Schwankungen zu verringern, mit zusätzlichen Lagen Aluminiumfolie und Steinwolle isoliert.
- Wegen der starken „Überbelichtung“ wurden für die Messungen bei  $T_{\text{real}} = 450^\circ\text{C}$  germaniumbasierte Neutraldichte-Filter der Firma *Thermo Sensorik* verwendet. Diese senken die Transmission im Bereich von  $2\text{-}20\mu\text{m}$  wellenlängenunabhängig auf je  $10\%$ ,  $1\%$  bzw.  $0,1\%$  des Ausgangswertes. Diese wurden zwischen Objektiv und FPA-Detektor eingepasst. Da sich hierdurch der Brennpunkt der Optik änderte, mussten Umbauten am Kameragehäuse durchgeführt werden, damit die Kamera wieder auf den Reaktor fokussiert werden konnte.

### 3.1.1.2 IR-Thermographie – Bibliotheken

Die Bibliotheksplanung erfolgte mit Hilfe der Software *Plattenbau 1.1.3*.<sup>[54]</sup> Die Bibliotheken wurden auf Schieferplatten angelegt, welche 206 Vertiefungen zum Befüllen mit Proben sowie eine als Gasauslass gedachte Bohrung in der Mitte (Position 9.9) enthalten. Bevor die Schieferplatten befüllt werden konnten, mussten diese jeweils bei 500°C für drei Stunden ausgeheizt werden, um Wasser und Reste von Organik von den Platten zu entfernen.

Belegungspläne der Schieferbibliotheken findet sich in Anhang 6.10.3.

Die Befüllung der Platten erfolgte von Hand. Neben den zu vermessenden Proben wurden Referenzkatalysatoren (5w% Pt auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf den Platten aufgebracht.

## 3.1.2 Aufbau und Testung des UV-VIS-Messtands

### 3.1.2.1 Aufbau des UV-VIS-Messtands

Alle verwendeten Hähne wurden in Edelstahl 316 ausgeführt; diese wurden ebenso wie der Großteil des Rohrleitungssystems von der Firma *Swagelok* bezogen. Die PTFE-Teile des Aufbaus stammten von *Bola*, *Analyt* und *Hellma*.

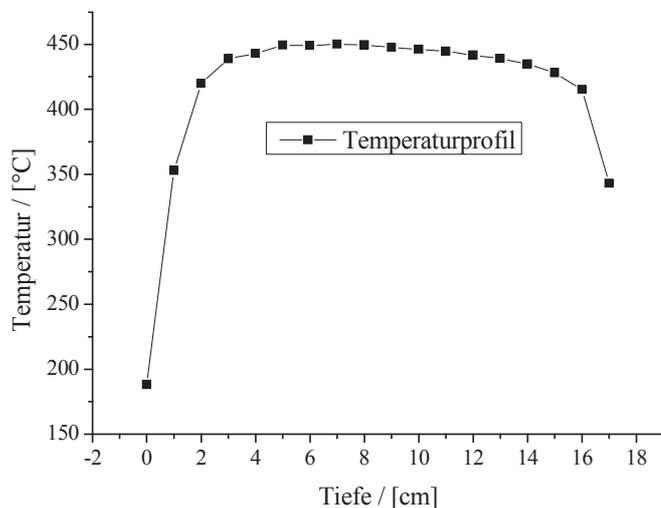
Die Massendurchflussregler (F201D-FAA-99-K – 20Nml(SO<sub>2</sub>)/min; F-201C-FAC-33V – 25Nml(SL)/min – *Bronkhorst*) wurden über *HI-TEC-0-5V*-Regler angesteuert. Der N<sub>2</sub>-Massenflussregler (6FC171 – 50Nml(N<sub>2</sub>)/min – *Analyt*) wurde über eine Stellschraube justiert. Die verwendeten Gase waren SO<sub>2</sub> (99.95%, *Gerling Holz & Co.*), Synthetische Luft (5.0, *Praxair*) und mittels einer Molsiebkartusche (3Å, *Roth* mit kobaltchlorid-basiertem Drierit®-Feuchteindikator) nochmals getrocknetes N<sub>2</sub> (4.8, *Air Liquide*).

Die Temperatursteuerung der Reaktoren erfolgte über einen Leistungssteller (*Voltron Plus M*), der die Reaktorleistung des Einfach-Reaktors auf 60% drosselte, und einen *Jumo dTron LR316*-Regler mit einem Typ-K-Thermoelement (*Thermocoax 2Ablf20/350/TI/MF9F*, Genauigkeit laut Hersteller ± 3%, Genauigkeit bei 0°C und 100°C laut Messung ±0,1°C). Dieser war über einen *Adam 4520-RS232/RS485*-Wandler mit einem PC verbunden und wurde über ein von C. Thome mit *Labview 8.2.1* entwickeltes Programm (I1O2t1Ver011.vi) angesteuert und ausgelesen.

Der Einfach-Strömungsrohrreaktor wurde über eine Heizwicklung (*Tyco Thermal Controls* SN: 07290016997 – 380W) beheizt.

Der Zehnfach-Strömungsrohrreaktor wurde über eine Heizpatrone (*Heinz Stegmeier GmbH* – HS-1613/1400/230 16·130mm 1400W) beheizt. In Abbildung 63 ist das Ofenprofil abgebildet. Die Temperaturdifferenz von Rohr zu Rohr lag im Bereich  $<0,5^{\circ}\text{C}$ .

Der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Reaktoren bestand darin, dass in ersterem das Thermoelement die Temperatur direkt in der Katalysatorschüttung gemessen hat; die Heizung hat in diesem Fall also gegengesteuert, wenn Reaktionswärme frei wurde. Im Zehnfach-Reaktor hielt das Thermoelement den Reaktorblock hingegen auf einer konstanten Temperatur, war also insensibel für Temperaturänderungen der Katalysatorschüttung.



**Abbildung 63:** Ofenprofil des 10fach-Strömungsrohrreaktors. Die Tiefe wurde von oben nach unten gemessen

Sowohl der Reaktorblock als auch der Gassammler waren Eigenbauten, entwickelt von R. Richter.

Der Reaktorblock wog ca. 3,2kg und bestand aus Aluminium (Technische Zeichnung im Anhang 6.11 Abbildung 72) und war geerdet. Die Aluminiumblenden wurden gefräst und waren mit Molybdänsulfid geschmiert. Der äußere Drucklufttring bestand ebenfalls aus Aluminium, die Einschrauber waren aus Edelstahl (*Swagelok*). Zur Isolierung diente Steinwolle. Zum raschen Abkühlen war es möglich, Druckluft in den Reaktor einzublasen. Das hierfür verwendete Auf-/Zu-Ventil war über eine von C. Thome mit *Labview 8.2.1* entwickelte Software ansteuerbar. Während der Reaktor beispielsweise ohne aktive Kühlung 50 Minuten brauchte, um die Reaktortemperatur von  $450^{\circ}\text{C}$  auf  $250^{\circ}\text{C}$  zu senken, so wurden hierfür bei Verwendung der Druckluftkühlung nur 11 Minuten benötigt.

Der Gassammler (Technische Zeichnung im Anhang 6.11 Abbildung 73) bestand aus Inconel 625, die eingepassten Kugeln der Kugelventile (*Spherotech*) aus Hastelloy C27, die Dichtungsringe aus Viton<sup>®</sup>.

Die Quarzreaktoren (Innendurchmesser ca. 5mm; Leerrohrgeschwindigkeit bei 450°C und 27Nml/min  $\approx$  1,5cm/s) sowie alle anderen Glasteile wurden von G. Berlin, dem Glasbläser der Universität des Saarlandes, mit NS10/19- und GL 14-Kupplungen angefertigt. Durch den über Stahlfedern erzeugten Anpressdruck erreichte man, obwohl NS10/19-Schliffe nur für ein  $\Delta p$  von +0,1bar ausgelegt sind, Druckabfallraten  $< 0,5\text{kPa/min}$  bei +0,5bar Überdruck.

Die Absorber wurden mit jeweils 40g Zucker (*Gut und Günstig*) bzw. Mischungen aus 10w% Zucker und 90w% geglühtem Sand (*Supelco*) gefüllt. Ersteres hatte den Vorteil der größeren Kapazität, letzteres den des langsameren Verblockens.

Die Ansteuerung des sequenziell arbeitenden 10fach-Ventils (Vici – Valco Selector) erfolgte mittels der Software VCom 1.1.01.

Die Analytik bestand aus einem *PerkinElmer* Lambda25-Spektrometer (101N1072602) mit zwei Durchflussküvetten aus QS-Quarzglas mit 1cm Strahlengang (*PerkinElmer* B0631087; *Hellma* 176.703-QS) und einem *Aalborg* DFM27s – Temperatur-, Druck- und Massenflussmesser. Die zweite Küvette wurde nur zu Testzwecken genutzt (siehe Messprotokoll Abschnitt 3.3.2).

### 3.1.2.2 Funktionsprüfung des Lambda25-Spektrometers

Die Überprüfung der Korrektheit der vom Spektrometer gemessenen Daten erfolgte mittels eines Kalibrierstandards der Firma *Hellma* (1271 – DKD-K-42701 – 2010-04), bestehend aus einem Leerfilter F0, einem Holmiumoxid-dotierten Glasfilter F1 und drei etwa im Verhältnis 1:2:4 absorbierenden Neutralglasfiltern F2-F4. Sie wurde wie im den Kalibrierstandards beiliegenden Zertifikat beschrieben durchgeführt.<sup>[137]</sup>

#### 1) Überprüfung der Durchlässigkeit des Strahlengangs bei 500 nm mit Leerfilter F0:

Verwendete Parameter:

Filter:	F0 gegen Luft
Kalibration:	Luft gegen Luft
Messwellenlänge:	500nm
Messzeit:	10s
Messintervall:	0,1s

Spaltbreite:	1nm
Ordinatenmaximum:	2,0

## 2) Überprüfung der Ordinatengenauigkeit mit den Filtern F2-F4:

Verwendete Parameter:

Filter:	F2-F4 gegen Luft
Kalibration:	Luft gegen Luft
Messwellenlänge:	440, 465, 546.1, 590, 635nm
Messzeit:	3s
Messintervall:	0,1s
Spaltbreite:	1nm
Ordinatenmaximum:	2,0

## 3) Überprüfung der Wellenlängengenauigkeit:

Verwendete Parameter:

Verwendete Filter:	F1 gegen Luft
Kalibration:	Luft gegen Luft
Messwellenlänge:	250 – 650nm
Messgeschwindigkeit:	15nm/min
Messabstände:	0,1nm
Spaltbreite:	1nm
Ordinatenmaximum:	2,0

### 3.1.2.3 Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes im Hinblick auf SO<sub>2</sub> am Lambda25-Spektrometer

Verwendete Parameter:

Verwendete Küvette:	1cm-Durchflussküvette gegen Luft
Kalibration:	Luft gegen Luft
Messwellenlänge:	295 – 310nm
Messgeschwindigkeit:	15nm/min
Messabstände:	0,1nm
Spaltbreite:	1nm

Ordinatenmaximum:	2,0
Messpunkte:	0; 2,3 <sub>4375</sub> ; 5,3 <sub>0303</sub> ; 6,0 <sub>1504</sub> ; 6,7 <sub>1642</sub> ; 7,4 <sub>0741</sub> % SO <sub>2</sub>

SO<sub>2</sub> wurde in einer Gasmaus mit 0,5L Volumen mit Luft angemischt und über eine Schlauchpumpe durch die UV-VIS-Zelle geleitet. Jede Messung wurde fünffach unter Neueinstellung der Flüsse an den Massenflussreglern wiederholt.

### 3.1.2.4 Einfluss der Umgebungstemperatur / des Luftdrucks auf das Lambda25-Spektrometer

Verwendete Parameter (Messung zugehörig zu Abbildung 18):

Verwendete Küvette:	1cm-Durchflussküvette gegen Luft
Kalibration:	Luft gegen Luft
Messwellenlänge:	300,4nm
Messzeit:	89h
Messintervall:	10s
Spaltbreite:	1nm
Ordinatenmaximum:	2,0

### 3.1.2.5 Funktionsprüfung der Massenflussregler/-messer

Die Funktionsprüfung des *Bronkhorst* F201C-FAC-33V und des *Aalborg* DFM27s erfolgten volumetrisch unter Verwendung eines Blasen Zählers. Die Messwerte wurden mittels des idealen Gasgesetzes auf eine Temperatur von 0°C extrapoliert.

Die Testung des Drucksensors des *Aalborg* DFM27s erfolgte mittels einer Gegendruckmessung. Hierzu wurde ein 50cm hoher Standzylinder mit Wasser befüllt und der Gegendruck bei verschiedenen Eintauchtiefen gemessen. Für die Berechnung wurde eine Wasserdichte von 1g/cm<sup>3</sup> angenommen.

Die iodometrische Untersuchung wurde zweifach ausgeführt,<sup>[138]</sup> einmal in der Vertiefungsarbeit meines Praktikanten Y. Pang und einmal in der Arbeit meines Praktikanten F. Heib.

Zur iodometrischen Bestimmung des SO<sub>2</sub>-Volumenstroms wurden zwei mit je 100ml 0,03M-I<sub>2</sub>-Lösung befüllte Waschflaschen in Serie geschaltet. Ein am Massenflussregler eingestellter SO<sub>2</sub>-Volumenstrom von 2Nml/min (+25Nml/min N<sub>2</sub> als Trägergasstrom) wurde eine halbe Stunde lang durch die Waschflaschen geleitet.

Die Titration wurde mittels einer Titrierstation (*Metrohm Titrand*) potentiometrisch an Pt-Elektroden durchgeführt. Die Titerbestimmung der verwendeten Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung erfolgte mit einer Iod-Stammlösung. Für die iodometrische Titration wurde der Titer der 0,003M-Iodstammlösung mittels der zuvor bestimmten 0,01M-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung viermal bestimmt. Anschließend wurde der SO<sub>2</sub>-Gehalt jeder Waschflasche durch Titration des überschüssigen Iods mit Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt. Hierfür wurden jeweils 2ml Probenvolumen in das Titriergefäß gegeben und mit MilliQ-Wasser aufgefüllt, sodass das Potentiometer vollständig benetzt war.

### **3.1.2.6 Reproduzierbarkeit der Messungen am 10fach-Reaktor**

Die Messung zur Reproduzierbarkeit der Messungen am 10fach-Strömungsrohrreaktor erfolgten analog dem in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Messprotokoll. Die zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36, Messung 380-384, bzw. Messung 380-384, 407, 408, 438 und 443, sowie Messung 471, 473, 475, 484, 500, 509 und 518.

### **3.1.2.7 Reproduzierbarkeit der Messungen am Einfach-Reaktor**

Die Tests zur Reproduzierbarkeit der Messungen am Einfach-Strömungsrohrreaktor erfolgten analog dem in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Messprotokoll. Die zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36, Messung 628-632.

### 3.1.2.8 Vergleichbarkeit von Messungen zwischen Einfach- und 10fach-Reaktor

Die Abschätzrechnungen zur adiabatischen Erwärmung des Katalysators wurden mit thermodynamischen Daten von Barin et al. durchgeführt.<sup>[139]</sup>

Startwerte: 2Nml SO<sub>2</sub>/min, 25Nml Luft /min; 700K - Starttemperatur; 1bar; 50% Umsatz

Da nur die ΔG- und c<sub>p</sub>-Werte für 700K vorlagen, wurde deren geringe Temperaturabhängigkeit ebenso vernachlässigt wie Abweichungen vom idealen Gasgesetz.

Vor dem Kontakt mit dem Reaktor hat der Gasstrom eine Temperatur von 700K und eine Wärmekapazität c<sub>p</sub> von:

$$\frac{(2Nml / \text{min} * c_p(SO_2) + 0Nml / \text{min} * c_p(SO_3) + 5Nml / \text{min} * c_p(O_2) + 20Nml / \text{min} * c_p(N_2))}{27Nml / \text{min}}$$

Nach der Umsetzung hat der Gasstrom eine Wärmekapazität von:

$$\frac{(1Nml / \text{min} * c_p(SO_2) + 1Nml / \text{min} * c_p(SO_3) + 4,5Nml / \text{min} * c_p(O_2) + 20Nml / \text{min} * c_p(N_2))}{26,5Nml / \text{min}}$$

Hierdurch ändert sich c<sub>p</sub> von 32,6 auf 33,3JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> und der Stoffstrom  $\dot{N}$  von 27 auf 26,5Nml/min. Die hieraus resultierende Abkühlung liegt erwartungsgemäß nahe 0 und kann vernachlässigt werden.

Die pro Zeiteinheit freiwerdende Reaktionsenthalpie berechnet sich in Watt nach:

$$P[W] = \frac{\Delta G_{700K} * \frac{1 * 10^5 Pa * 1Nml(SO_3) / \text{min}}{R * 273,14K}}{1 \text{min} * 60s}$$

Aus c<sub>p</sub>,  $\dot{N}$  und P ergab sich für das gewählte Beispiel die Temperaturerhöhung des Gasstroms, welche im ideal adiabatischen Zustand gleichbedeutend mit einer Erwärmung der Katalysatorschüttung ist, zu +37,4K.

### 3.1.3 Funktionsprüfung der TGA/DSC-1

Verwendet wurde eine *Mettler Toledo* – TGA/DSC-1 (STARe-Software 9.20) mit einem DTA FRS2-Sensor und dem HT1600 Hochtemperaturofen, 34fach-Autosampler, MS-Kupplung (*Balzers* – GSD 300 T2), Kryostat (*Huber* – CC 415). Die Gaszufuhr erfolgte mittels Massenflussreglern (*Bronkhorst*). Für die Kalibrierung wurden 50ml/min N<sub>2</sub> (*Air Liquide* – Güte 4.8) gesplittet in 30ml/min Waagen- und 20ml/min Ofenspülgas verwendet. Die Überprüfung der TGA/DTA erfolgte in unregelmäßigen Abständen unter leicht wechselnden Vorgaben. Hier ist exemplarisch eine Überprüfung des TGA/HT DTA FRS2-Sensors dargestellt.

#### 1. Überprüfung des TGA-Sensors:

Bei ausgeschalteter Kühlung und ausgeschaltetem Gasfluss erfolgte nach thermischer Equilibrierung eine interne Waagenjustierung mittels eines Referenzgewichts. Im Anschluss wurde die TGA-DSC mit auf 21°C temperiertem Kühlwasser thermostatisiert und Stickstoff zugeschaltet. In einer Blindmessung wurde nun ein 70µl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel mit einer Rate von 10°C/min auf 1100°C erhitzt; hierbei kommt ein 70µl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel als Referenz zum Einsatz. Zur eigentlichen Überprüfung des TGA-Sensors wird dieser Vorgang nun mit einem 25,86mg Calciumoxalat-Monohydrat (*Acros Organics*) enthaltenden Tiegel wiederholt und der Massenverlust im Vergleich zur Blindmessung bestimmt.

#### 2. Überprüfung des DTA-Sensors:

Wie 1.; allerdings wurden Heizraten von 2, 5, 10 und 20°C/min verwendet. Die Maximaltemperatur ist so zu wählen, dass der Schmelzvorgang in Gänze aufgezeichnet wird (ca. T<sub>m</sub> + 50°C). Die Einwaagen an In, Zn, Al und Au betragen 12,815, 11,215, 6,672 bzw. 39,796mg. Die Abweichung des Schmelzpunktes wird über den Onset, die Schmelzenthalpie über die Fläche des Schmelzsignals bestimmt, welche sich wiederum über eine temperaturabhängige Korrelationsfunktion aus der Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzthermoelement ergibt. Der auf diese Weise ebenfalls bestimmte Tau-Lag bezieht sich nicht auf die real zum Zeitpunkt des Schmelzens gemessene Ofentemperatur, sondern ergibt sich aus dem Produkt aus eingestellter Heizrate und Messzeit zum Zeitpunkt des Onsets.

## 3.2 Synthesen

Der überwiegende Teil der über die Propionsäureroute und ein Teil der über die Ethylenglykolroute hergestellten Katalysatoren wurden mithilfe eines *Lissy*-Pipettierroboters der Firma *Zinsser Analytic* hergestellt. Die vom Roboter hierfür benötigten Pipettierlisten wurden mithilfe der Software *Plattenbau*<sup>[54]</sup> und der Programmiersprache *Python* erstellt.

### 3.2.1 Propionsäureroute

Die Propionsäureroute zur Herstellung von Sol-Gel-Materialien basierte auf einer von Wessler et al. veröffentlichten Publikation.<sup>[140]</sup> Die Synthese soll hier anhand der Präparation eines Oxids mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{O}_x$  beschrieben.

Im Volumenmischverhältnis 1:1 wurden Isopropanol und Propionsäure gemischt.  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  und  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  wurden eingewogen und gelöst, sodass sich auf die Metallionenkonzentration bezogen 0,25molare Lösungen ergaben. Ausgehend von diesen Stammlösungen wurde das gewünschte molare Verhältnis volumetrisch hergestellt, indem 1372  $\mu\text{l}$  der eisenhaltigen Lösung und 28  $\mu\text{l}$  der molybdänhaltigen Lösung in ein 1,5ml-GC-Gläschen gegeben wurden. Nach dem Mischen mittels eines Orbitalschüttlers wurde die Proben für zwei Tage in den Abzug und für zehn Tage in den bei 45°C Trockenschrank gestellt um zu gelieren. Die Kalzination erfolgte im Ofen. Mit einer Heizrate von 30°C/h wurde die Proben auf 250°C erhitzt, für 5h kalziniert und anschließend bei gleichbleibender Heizrate bis zu einer Temperatur von 400°C weiter erhitzt, wo die Temperatur nochmals 5h lang gehalten wurde, bevor die Probe langsam wieder abkühlten. Die fertige Probe wurden mit einem Glasstab gemörsert. Es ergaben sich ca. 30mg Mischoxid.

Substanz	Formel
Kupfer(II)acetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Eisen(II)acetat	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Molybdän(II)acetat-dimer (1)	$\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$
Niob(V)isopropoxid (3)	$\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$
Tantal(V)ethoxid (3)	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$
Titan(IV)isopropoxid (3)	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$
Vanadium(V)triisopropoxid (2)	$\text{VO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$

**Tabelle 22: Für die Propionsäureroute eingesetzte Elemente und ihre Vorstufen**

Anmerkungen zu Tabelle 22:

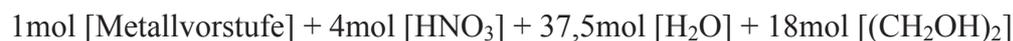
(1)  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  ließ sich nur frisch und unter Sieden lösen. (2)  $\text{VO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$  trocknete eher ein als zu gelieren. (3) Die Nb-, Ta- und Ti-Vorstufen waren sehr hydrolyseanfällig bzw. begannen schon kurz nach dem Ansetzen mit der Gelierung.

Die verwendeten Vorstufen lassen sich Tabelle 22 entnehmen. Für die Herstellung der Bibliotheken F und G wurden die Systeme  $\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{O}_x$  und  $\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{O}_x$  hochdivers dotiert. Hierfür wurden den gelösten Vorstufen je 2mol% eines in 0,1molarer methanolischer Lösung vorliegenden Dotierstoffs zugegeben. Eine Liste der 64 eingesetzten Dotierstoffe finden sich im Anhang 6.5.1.

### 3.2.2 Ethylenglykolroute

Die Ethylenglykolroute zur Herstellung von Sol-Gel-Materialien basierte auf einer von Chen et al. veröffentlichten Publikation.<sup>[141]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde eine Abwandlung dieser Route verwendet, wie sie etwa in der Dissertation von S. Sticher beschrieben ist.<sup>[142]</sup>

Für die Ethylenglykolroute wurden Metallvorstufen, z.B. Metallnitrate, mit einem auf wässrigem Ethylenglykol und Salpetersäure basierendem Lösemittelgemisch versetzt. Die molare Zusammensetzung des Gemischs ließ sich über die folgende Formel ausdrücken:



Die Synthese soll hier der anhand der Präparation eines Oxids mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}\text{O}_x$  beschrieben werden.

Im Volumenmischverhältnis 1/1,95/3,62 wurden  $\text{HNO}_3(65\%)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$  gemischt und wieder abgekühlt.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  wurden eingewogen und gelöst sodass sich 0,548molare Lösungen ergaben.\* Ausgehend von diesen Stammlösungen wurde die molare 1:1 Mischung volumetrisch hergestellt und diese durch Schütteln des Probengläschens homogenisiert.

Die Gelierung, Trocknung und Kalzination erfolgte im Ofen. Mit einer Heizrate von  $6^\circ\text{C}/\text{h}$  wurde die Probe auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt und die Temperatur wurde 12h lang gehalten. Im Anschluss wurde die Probe mit  $6^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $105^\circ\text{C}$  erhitzt und die Temperatur 60h lang

---

\* Die geringfügige Volumenänderung bei der Feststoffzugabe wurde hierbei vernachlässigt. Wurden flüssige Metallvorstufen eingesetzt wurde deren Eigenvolumen berücksichtigt.

gehalten. Mit 10°C pro Minute wurde die Probe nun auf 400°C erhitzt und sie wurde nochmals für 5h kalziniert, bevor der Ofen abkühlte.

Die typische Ansatzgröße war 1,4 bzw. 5ml, was in etwa 60 bzw. 220mg Metalloxid entsprach.

Basiselement	Vorstufe	Lösungsmittel	M	B	T
B (1)	B(OH) <sub>3</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Bi (1)(2)	Bi <sub>5</sub> O(OH) <sub>9</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	x
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	x
Cr (7)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	x
Cu (4)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Fe (7)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	x
Mn (4)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Mo	MoCl <sub>3</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Sb (1)(3)	SbCl <sub>5</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	x
Se (1)	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Si	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	x
Sn (3)	SnO	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Ta (2)(5)	Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	EG	x	x	
Ti (2)(5)	Ti(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	EG	x	x	
V (3)(5)(6)	VO(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	x
W (5)	W-Peroxyester	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Zr	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	EG/H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	x	x	
Dotierelement (8)					
Ca	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	MeOH			x
Cs	CsNO <sub>3</sub>	MeOH			x
Ga	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	MeOH			x
Ge	Ge(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	MeOH			x
K	KNO <sub>3</sub>	MeOH			x
Li	LiNO <sub>3</sub>	MeOH			x
Mg	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MeOH			x
Na	NaNO <sub>3</sub>	MeOH			x
Nb	Nb(OOCCOOH) <sub>5</sub> ·(HOCCOOH)	MeOH			x
Rb	RbNO <sub>3</sub>	MeOH			x
Zn	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MeOH			x

**Tabelle 23:** Für die Ethyenglykolroute eingesetzte Elemente ihre Vorstufen und die verwendeten Lösungsmittel. Die Spalten M, B und T zeigen an, ob von dem jeweiligen Element Reinoxide (M), binäre (B) und/oder ternäre Mischoxide (T) synthetisiert wurden.

Tabelle 23 gibt einen Überblick über die eingesetzten Elementvorstufen und über die verwendeten Lösemittel.

Die Zahlen von 1-8 geben einen unvollständigen Überblick über bei der Verarbeitung zu beachtende Hinweise:

(1) Partiiell flüchtig. (2) Sehr hydrolyseempfindlich. (3) Kann bei der Hydrolyse oder beim mischen heftige Reaktionen auslösen. (4) Kristallisiert / fällt aus anstatt Gele zu bilden. (5) Beginnt schon bei Raumtemperatur mit der Gelierung. (6) Vanadium sollte erst verarbeitet

werden, wenn die Lösung eine grüne Farbe angenommen hat, Vanadium(V) also zu Vanadium(III) reduziert wurde. (7) Für Fe und Cr wurden teils erheblich stärker konzentrierte Stammlösungen eingesetzt; unter Berücksichtigung der Volumenexpansion bei der Feststoffzugabe ergab sich eine Konzentration von 1,56mol/l. (8) Die Dotierelemente wurden dem  $\text{Sb}_{26}\text{Cr}_{74}\text{O}_x$  in Konzentrationen von 0,1mol/l zugesetzt, um Verbindungen des Typs  $\text{Sb}_{25,9}\text{Cr}_{74,1}\text{A}_2\text{O}_x$  bzw.  $\text{Sb}_{25,9}\text{Cr}_{74,1}\text{A}_5\text{O}_x$  herzustellen.

### 3.2.2.1 Synthese eines Wolframperoxyesters

Für die Ethylenglykolroute musste da die verfügbaren Vorstufen wie etwa  $\text{WCl}_4$  und  $\text{WCl}_6$  ungeeignet waren, eine löslich Vorstufe synthetisiert werden.<sup>[143]</sup>

Hierzu wurden 3,2029g Wolframpulver in 200ml Eisessig und 6ml vollentsalztem Wasser in einem 1l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Rückflusskühler vorgelegt. Unter Rühren wurde die Mischung im Eisbad gekühlt und langsam (im Verlauf von 3h) 150ml 25%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugetropft und das entstehende Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Temperatur zunächst auf 45°C, später auf 50°C, und wenn bei dieser Temperatur keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, auf 65°C erwärmt.

Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, der gelbliche Rückstand in 50ml Methanol aufgenommen und das Lösungsmittel wieder am Rotationsverdampfer entfernt. Es entstand ein gelbes Produkt, welches am Hochvakuum bei 65°C für eine Stunde getrocknet wurde.

5,126g Produkt wurden erhalten; dieses hat unter der Annahme, dass quantitativ ein homogenes jeweils ein Wolframatom pro Molekül enthaltendes Produkt entstanden ist eine Molmasse von 294,2g/mol.

### 3.2.3 Wasserglassynthesen

Zur Nomenklatur der Vanadium / Bismut – Katalysatoren: die 27 Synthesen basieren (mit Modifikationen) auf fünf von G. Greco in seinen Patentbeschriebenen Formulierungen,<sup>[86]</sup> von denen teils mehrere bismuthaltige und bismutfreie Varianten synthetisiert wurden. Eine Probe mit der Kodierung 18-2-Bi-a (also Probe Nr. 18 von 27), wurde nach einer Variante der

Formulierung 2 (von Grecos 5 Formulierungen) hergestellt, enthält Bismut (sonst entfällt der Zusatz -Bi) und wurde nach der Synthese einer Modifikation a unterworfen, die im nachfolgende Experimenterteil spezifiziert wird.

#### 01-1-Bi

1,5g NaVO<sub>3</sub> wurden in 360g MilliQ-Wasser gelöst; unter Eiskühlung wurden 3,05g H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (34,25m%), 1,75g KOH, gelöst in 4,3g Wasser, und 29,6 Wasserglas (26,5m% SiO<sub>2</sub>), gelöst in 16g Wasser, zugegeben. 0,6g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in 1,5ml HNO<sub>3</sub> (65%) gelöst und tropfenweise zugegeben. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20%w/v) wurde der pH auf 6,6 gesenkt und die Mischung unter Rühren zum gelieren gebracht. Das Gel wurde am nächsten Tag zerkleinert und auf 85°C erwärmt. Der pH wurde auf 6,3 eingestellt und die zähflüssige Masse wurde über eine Vakuum-Nutschenfiltration mit MilliQ-Wasser sulfatfrei gewaschen. Der noch feuchte Filterkuchen wurde portionsweise in Filterpapier (*Zielpunkt* Filter Nr. 4) eingeschlagen und mittels einer Hydraulikpresse mit einer Kraft von 10t (was je nach Größe des Filters etwa einem Druck von 200bar entsprach) trocken gepresst. In einem Ofen wurde die gepresste Masse über einen Zeitraum von 3 Tagen langsam in einem abgedeckten Becherglas auf 100°C erhitzt und im Anschluss fein gemahlen.

#### 02-2-Bi

0,64g NaVO<sub>3</sub> wurden in 405g MilliQ-Wasser gelöst; unter Eiskühlung wurden 33,1g Wasserglas (26,5m% SiO<sub>2</sub>), gelöst in 17g Wasser, zugegeben. Hierzu wurden 0,405g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gelöst in 1,5ml HNO<sub>3</sub> (65%), langsam zugetropft (ca. 2h). Danach wurde wie bei 01-1-Bi verfahren, allerdings wurde die Masse nur bei 85°C getrocknet. Unter Rühren wurde das Pulver nun mit 0,506g KVO<sub>3</sub> gelöst in 5ml Wasser, imprägniert (Probe zischte beim Imprägnieren) und die Probe wieder bei 85°C getrocknet.

#### 03-3-Bi

1g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> und 1,1g KOH wurden in ca. 3ml Wasser zum Kochen gebracht, bis kein Ammoniak mehr zu riechen war. Hierzu wurden unter Kühlung 0,34g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gelöst in eisgekühlter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20%w/v), gegeben. Mit verdünnter KOH-Lösung wurde ein pH von etwa 6 eingestellt. Zu der Suspension wurden nun 0,89g Schwefel, 7,40g Kieselgur und 0,25g NH<sub>3</sub> (25%) gegeben. Nach dem Homogenisieren wurde die Probe wie unter 01-1-Bi beschrieben gepresst und bei 100°C getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde dann bei 800°C kalziniert, wobei der Schwefel verbrannte.

## 04-4-Bi

2,159g Kieselgur wurden in 19,6g Wasser suspendiert. Hierin wurden 0,618g  $\text{NaVO}_3$  gelöst. Langsam und unter Eiskühlung wurden hierzu 0,392g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , gelöst in eisgekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v), gegeben. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) wurde der pH auf 6,6 eingestellt und die Suspension wurde über eine Vakuum-Nutschenfiltration mit MilliQ-Wasser Sulfatfrei gewaschen. Der Filterkuchen wurde bei 110°C getrocknet und fein gemahlen. Im Anschluss wurde er mit 0,491g  $\text{KVO}_3$  gelöst in 5ml Wasser, imprägniert.

In einem zweiten Ansatz wurden 23,9g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) in 245g Wasser gelöst und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) wurde ein pH von 6,6 eingestellt. Das entstehende Gel ruhte über Nacht und wurde im Anschluss zerkleinert und auf 85°C erhitzt. Die zähflüssige Masse wurde über eine Vakuum-Nutschenfiltration mit MilliQ-Wasser sulfatfrei gewaschen.

Die beiden Ansätze wurden zusammengeführt und homogenisiert und im Anschluss wie unter 01-1Bi beschrieben gepresst und bei 85°C getrocknet.

## 05-5-Bi

8,44g Kieselgur wurden mit 0,47g KOH, gelöst in 3g Wasser, imprägniert. 0,422g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurden in der kleinstmöglichen Menge eisgekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst und unter Rühren zu der Masse hinzugegeben und die Masse bei 400°C kalziniert.

In einem Dreihalskolben wurde das Pulver evakuiert und unter Rühren wurden 1,129g  $\text{KVO}_3$ , gelöst in 5ml Wasser, hinzugegeben und das Wasser durch Erhitzen im Vakuum wieder entfernt. Im Anschluss wurde das Pulver bei 400°C kalziniert und getrocknet.

## 06-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings waren die Einwaagen 0,392g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,618g  $\text{NaVO}_3$ , 392g Wasser, 32,02g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,492g  $\text{KVO}_3$ ; die Kalzinationstemperatur betrug 400°C und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

## 07-2

Es wurde wie unter 06-2-Bi verfahren allerdings wurde dem Ansatz kein Bismut zugegeben. Die Einwaagen betragen 0,618g  $\text{NaVO}_3$ , 392g Wasser, 32,09g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,493g  $\text{KVO}_3$ .

## 08-3-Bi

Es wurde wie unter 03-3-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 1,355g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 1,317g  $\text{KOH}$ , 0,395g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 1,037g Schwefel, 8,703g Kieselgur und 0,289g  $\text{NH}_3$  (25%).

## 09-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 0,392g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,619g  $\text{NaVO}_3$ , 392g Wasser, 32g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,498g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

## 10-2

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde dem Ansatz kein Bismut zugegeben. Die Einwaagen betragen 0,619g  $\text{NaVO}_3$ , 392g Wasser, 32g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,488g  $\text{KVO}_3$ .

## 11-2-Bi

Die Synthese wurde von A. Britz durchgeführt. Die Probe diente als Basis für Selendotierungen (siehe Abschnitt 3.4.4). Die Durchführung erfolgte weitgehend analog zu 02-2-Bi. Die experimentellen Details sind ihrer Vertiefungsarbeit zu entnehmen.

## 12-2

Die Synthese wurde von I. Omlor durchgeführt. Die Probe diente als Basis für Selendotierungen (siehe Abschnitt 3.4.4). Die Durchführung erfolgte weitgehend analog zu 02-2-Bi, allerdings ohne den Zusatz von Bismut. Die experimentellen Details sind ihrer Vertiefungsarbeit zu entnehmen.

## 13-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde in diesem Ansatz zunächst konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt und durch Zutropfen von  $\text{KOH}$  ein pH von 6,6 eingestellt. Die Einwaagen betragen 0,408g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,640g  $\text{NaVO}_3$ , 405g Wasser, 33,16g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,506g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

## 14-2-Bi

Es wurde wie unter 13-2-Bi verfahren.

## 15-2

Es wurde wie unter 13-2-Bi verfahren, allerdings ohne Zugabe der Bismutkomponente.

## 16-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde die schwefelsaure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Lösung zugetropft, bevor  $\text{NaVO}_3$  und Wasserglas beigefügt wurden. Die Einwaagen betragen 0,152g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,238g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,453g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,190g  $\text{KVO}_3$ .

## 17-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 0,158g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,458g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,189g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

## 18-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 0,152g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,432g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,190g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

Probe 18-2-Bi wurde als Basis für die Imprägnierung mit  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  verwendet. Je 100mg der Probe 18-2-Bi wurden:

- a) auf 120°C erhitzt.
- b) mit 4000 $\mu\text{l}$  Wasser vermennt und auf 120°C erhitzt.
- c) mit 3900 $\mu\text{l}$  Wasser und 100 $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (40%) vermennt und auf 120°C erhitzt.

## 19-2

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde dem Ansatz kein Bismut zugegeben. Die Einwaagen betragen 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,413g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,189g  $\text{KVO}_3$ .

20-2

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde dem Ansatz kein Bismut zugegeben, dafür aber 0,121g  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (40%). Die Einwaagen betragen 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,413g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,189g  $\text{KVO}_3$ .

21-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 0,152g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,240g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,445g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,226g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

21-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde KOH-Lösung vorgelegt und die Dosierungsreihenfolge war wie folgt: 1. NaOH, 2.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 3. Wasserglas, 4.  $\text{NaVO}_3$ . Die Einwaagen betragen 0,153g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,411g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,241g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

22-2

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde dem Ansatz kein Bismut zugegeben. Die Einwaagen betragen 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,4088g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,226g  $\text{KVO}_3$ .

23-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 0,1519g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,240g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,431g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,243g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

24-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 0,152g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser, 12,422g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,226g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

## 25-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren, allerdings wurde nicht mit  $\text{KVO}_3$  imprägniert. Die Einwaagen betragen 0,152g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,239g  $\text{NaVO}_3$ , 152g Wasser sowie 12,42g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ), und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

## 26-2-Bi

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren. Die Einwaagen betragen 0,4046g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,64g  $\text{NaVO}_3$ , 405g Wasser, 33,1g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) sowie 0,455g  $\text{KVO}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%w/v) gelöst.

## 27-2

Es wurde wie unter 02-2-Bi verfahren; allerdings wurde dem Ansatz kein Bismut zugegeben. Die Einwaagen betragen 0,64g  $\text{NaVO}_3$ , 405g Wasser, 33,1g Wasserglas (26,5m%  $\text{SiO}_2$ ) und 0,505g  $\text{KVO}_3$ .

### 3.3 Aktivitätsmessungen

#### 3.3.1 IR-Thermographische Messungen

- Die IR-Kamera (*Thermosensorik 640-PtSi-FPA*), die Steuerung der Massenflussregler (*MKS Multigascontroller 6478*) und die Heizungskontrolle (*Jumo dTron 04* mit NiCr-Ni-Thermoelement) wurden eingeschaltet; ebenso die Software zur Prozesssteuerung (*IRTestRIg v.0.9.9<sup>[144]</sup>*) der IR-Kamera (*IRCam 4.9*) und zur Messüberwachung (*DebugView 4.13*).
- Die Heizungskontrolle wurde im Vorfeld für die späteren Messtemperaturen optimiert.
- Vor der Messung wurde die IR-Bibliothek in den Reaktor eingesetzt, dieser mit einer Saphirscheibe (*Opto-System-Technik*) verschlossen und die Dichtigkeit durch eine Flussmessung überprüft.
- Unter einem Strom von 40 ml N<sub>2</sub> und 10 ml O<sub>2</sub> pro Minute wurde die Bibliothek langsam und stufenweise für etwa eine Stunde auf eine Temperatur 20°C oberhalb der Messtemperatur erhitzt. Hierdurch sollten flüchtige Substanzen wie Wasser ausgeheizt und Risse bzw. ein Aufquellen der Schieferbibliothek verhindert werden. Ferner sollte erreicht werden, dass etwaige Sintervorgänge etc., die im späteren Verlauf zu Emissivitätsänderungen führen könnten, bereits im Voraus abgeschlossen waren.
- Nach Einstellen der Messtemperatur wurde die Dichtigkeit nochmals geprüft.
- Die Integrationszeit der IR-Kamera, und bei 450°C der passende Neutraldichte-Filter, wurden anhand des Live-Bilds bei Messtemperatur gewählt (350°C – Integrationszeit: 0,01; 450°C – Integrationszeit: 0 – Filter 2).
- Die Kamerafokussierung erfolgte mithilfe eines ca. 2cm großen strukturierten Wafers (siehe Abbildung 64), der auf die Saphirscheibe des Reaktors gelegt wurde. Durch die unterschiedlichen Emissivitätskoeffizienten der aufgelöteten Drähte und des Trägers entstand ein scharfer IR-Kontrast, welcher die Feinjustierung der Linse ermöglicht.

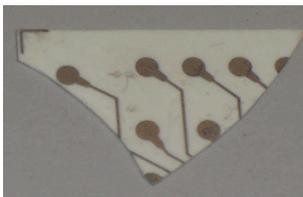


Abbildung 64: Strukturiertes Wafer mit metallischen Leiterbahnen auf einem Träger aus Keramik

- Vor der Messung wurde eine 6-Punkt-Kalibration aufgenommen. Hierzu wurde die Temperatur in 2°C Schritten von -4 bis +6°C oberhalb der späteren Messtemperatur erhöht und jeweils ein Kalibrierbild aufgenommen (siehe Abschnitt 1.4). Die Abbruchbedingung für die Messung bei 350°C war hierbei, dass die Temperatur des IR-Reaktors vor der Aufnahme eines Kalibrierbilds über einen Zeitraum von 12min nicht um mehr als  $\pm 1^\circ\text{C}$  schwanken durfte. Bei 450°C war dies nicht zu garantieren; daher wurde der Zeitraum, in welchem die Temperaturkonstanz gewährleistet sein musste, auf 6min gesenkt, dafür aber die Wartezeit zwischen den Messpunkten erhöht, um eine bessere thermische Equilibrierung mit der Umgebung zu erreichen.
- Teils 30 und immer 15min und direkt vor der Messung wurden nun Hintergrundbilder (Integrieren 1000) der Bibliothek aufgenommen. Hierdurch konnte kontrolliert werden, ob es auch ohne die Zufuhr von Reaktionsgas zu Emissivitätsänderungen kommt.
- Durch Zuschalten von 5 ml SO<sub>2</sub> pro Minute zu den 10ml O<sub>2</sub> und den 40ml N<sub>2</sub> pro Minute wurde die Reaktion gestartet. Nach 1, 3, 5, 10, 30, 45, 60 und 120min und im Anschluss alle 2h wurde der Verlauf der Reaktion mit der IR-Kamera dokumentiert. Hierzu wurden je 1000 IR-Bilder aufgenommen und zu einem gemittelten Bild zusammengefügt.
- Nach Abschalten des SO<sub>2</sub>-Stroms wurden Nachbilder 30, 60, 120 und z.T. 180min nach Abschluss der Reaktion aufgenommen, um (ir)reversible Emissivitätsänderungen zu dokumentieren.
- Zum Abschluss schaltete die Software die Heizung ab und der Reaktor wurde mit N<sub>2</sub> gespült.

#### Auswertung:

Die Auswertung der IR-Messungen erfolgte mittels der Software *IRTestRig 0.9.16*, die Bildgenerierung mithilfe der Software *IRCam 4.5*. Die Ergebnisse der Auswertungen finden sich in Abschnitt 2.3.1.

### 3.3.2 Messungen an den UV-VIS-Testständen

Im folgenden wird das Messprotokoll, welches bei der Messung der in Tabelle 36 aufgeführten Proben Anwendung fand, beschrieben. Da die Messprotokolle der Messungen nahezu identisch sind, wird in der folgenden Aufzählung **blau** und **orange** hervorgehoben, wenn ein Arbeitsschritt dem **Einfach-** oder dem **10fach-Reaktor** zugeordnet wird.

Probenvorbereitung:

1. Die Proben wurden sofern möglich gesiebt und die Siebfraction von 100-200 $\mu$ m verwendet. Andernfalls wurde die Probe mittels eines Glasstabs fein gemörsert.
2. 100mg  $\pm$  0,2mg Probe wurden eingewogen und mit 100mg  $\pm$  1mg geblühtem Sand (100-200 $\mu$ m, Supelco) vermengt.
3. In die Quarzreaktoren wurde ein Stopfen aus Quarzwolle eingepasst, welcher dazu diente, die Position des Katalysators zu fixieren. Der Stopfen wurde so angebracht, **dass der Katalysator genau mittig im Reaktor / dass der Katalysator an der heißesten Stelle des Ofens (siehe Abbildung 63) positioniert war.**
4. Die Katalysatoren wurden eingefüllt. **Rohr 1 enthielt immer 100mg Sand, Rohr 2 immer einen Referenzkatalysator, die anderen Rohre 3-10 wurden mit den zu vermessenden Katalysatoren befüllt.**
5. Die Absorber wurden mit Zucker bzw. Mischungen aus Sand und Zucker befüllt und verbaut.

Vorbereitung und Durchführung der Messung:

6. Nach dem Zusammenbau der Reaktoren wurde deren Dichtigkeit getestet. **Dies geschah im Falle des Einfach-Reaktors, indem überprüft wurde, ob der Massenfluss durch Reaktor und Bypass identisch war. Im Falle des 10fach-Reaktors geschah dies, indem ein Überdruck von +0,5bar in der Anlage aufgebaut wurde und überprüft wurde ob dieser nach dem Abschalten der Gaszufuhr wieder fiel.**
7. Mit einer Messung wurde vor Aufnahme des Blank-Werts überprüft, ob die Messküvette des UV-VIS-Spektrometers SO<sub>2</sub>-frei war. Die Blank-Messung erfolgte

- ohne Küvetten im Proben- und Referenzstrahlengang. Anschließend wurde die Messküvette in den Probenstrahlengang eingesetzt.
8. Die Temperaturrampe wurde in den *Jumo*-Regler einprogrammiert: 60/400min RT, 60/400min 330°C, 60/400min 390°C, 60/400min 450°C, 60/400min 390°C und 60/400min RT.
  9. Es wurde getestet, ob das *VICI*-Ventil korrekt schaltet, und dieses wurde so eingestellt, dass die Katalysatoren reihum je für 10min angeströmt werden.
  10. Die Flussrate der synthetischen Luft wurde auf 25Nml/min eingestellt.
  11. Das DFM27s-Analysegerät wurde entweder so eingestellt, dass es den im Reaktor / den Reaktoren herrschenden Druck oder den Massenfluss des Abgasstroms protokolliert.
  12. Die Geräte, welche die Messung regeln und protokollieren, wurden gestartet.
  13. Für 5min wurde das UV-VIS-Signal der SO<sub>2</sub>-freien Küvette protokolliert, welches für die Auswertung benötigt wurde. Im Anschluss wurden 2Nml/min an SO<sub>2</sub> zum Luftstrom zugegeben.
  14. Bei vielen Katalysatoren trat infolge ihres initialen Kontakts mit SO<sub>2</sub> eine Erwärmung von bis zu 30°C auf, welche im Einfach-Reaktor protokolliert wurde.

Beendigung der Messung und Auswertung:

15. Nach Beendigung der Messung wurde der SO<sub>2</sub>-Strom abgeschaltet. Unter einem Stickstoffstrom ( $\approx 1\text{-}2\text{l/min}$ ) wurden das Leitungsnetz und die UV-VIS-Küvette, nicht aber der Reaktor selbst, SO<sub>2</sub>-frei gespült und nochmals der Messwert der SO<sub>2</sub>-freien Küvette wie unter Punkt 12 protokolliert.
16. Der Reaktor wurde abgebaut und gereinigt, die verwendeten Katalysatoren wurden aufbewahrt, die Zuckerabsorberinhalte entsorgt.
17. Die Auswertung erfolgte partiell automatisiert. Die Auswertungsprozeduren werden anhand eines Beispiels im Anhang 6.9 erläutert.

Die den gezeigten Messungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36, Messung 158, 171b, 431, 475-483 und 624.

### 3.4 Entwickelte Systeme / Charakterisierung

Alle in diesem Kapitel gezeigten Systeme wurden unter identischen Bedingungen im Einfach-Reaktor vermessen. Wenn in Abschnitt 2.4 Umsatzwerte diskutiert werden, so wurden diese jeweils bei 450°C aufgenommen.

Von 27 aktiven Proben wurden 1-Punkt-Physisorptionsmessungen,<sup>\*</sup> Pulverdiffraktometrie-messungen und Röntgenfluoreszenz-Analysen durchgeführt. Hierzu wurden die Proben zunächst unter Pentan gemörsert.

#### 1-Punkt-Physisorptionsmessungen:

Die Physisorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Proben erfolgte mittels einer 1-Punkt-Methode nach Brunauer, Emmond und Teller (BET).<sup>[145]</sup> Hierzu wurden die Proben zunächst in Quarzglasbüretten eingewogen, anschließend für 2h unter Vakuum bei 200°C ausgeheizt und ihr Gewicht nochmals bestimmt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Stickstoffsorption unter Flüssigstickstoffkühlung auf einem *Sorpty 1750* – Apparat der Firma *Carlo Erba Instruments*.

#### Röntgenpulverdiffraktometrie:

Die Vermessung der Proben erfolgte in einem *X'Pert PRO-Diffraktometer* der Firma *PANalytical*, welches über eine Bragg-Brentano-Geometrie mit variabler Divergenzblende verfügt und  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Strahlung verwendet. Als Probenträger dienten PMMA-Scheiben mit Vertiefung.

Die Phasenanalyse erfolgte mittels der Software *X'Pert HighScore Plus 2.2.3*, die auf die *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) zurückgreift, und mittels über die Software *TOPAS* durchgeführter Rietveld-Verfeinerung.

#### Röntgenfluoreszenz-(RFA)-Analyse:

Für die RFA-Analyse wurden zunächst Presslinge der Proben hergestellt. Je 50mg Probe wurden in eine hydraulische Stempelpresse ( $\varnothing$  4mm) gegeben und über die Zeitspanne einer Minute wurde eine Kraft von 2t appliziert. Die solchermaßen präparierten Proben wurden in die evakuierbare Probenkammer eines *Eagle  $\mu$ Probe II* – Apparats der Firma *Roanalytic GmbH* überführt, der mit einer Rhodiumanode und einer Anregungsspannung von 40kV

---

<sup>\*</sup> Mit Ausnahme der Probe  $\text{Cr}_{100}\text{Sb}_0\text{O}_x$

arbeitet und dort vermessen. Die Auswertung der Elementgehalte erfolgte über die Software *Vision32 3.35*, welche ein standardfreies Fundamentalparametermodell verwendet.

### **3.4.1 Das System Chrom / Antimon**

Die den Aktivitätsmessungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36 / Messung 038, 209, 229, 267, 269, 276-278, 285, 329-337, 342-359, 360-362, 372-378, 392-398, 406, 416-422, 430-437, 439-442, 444-450, 455-461, 465, 468, 472, 474, 501-508, 510-517, 528-537 und 541-543.

Die gezeigten XRD-, BET- und RFA-Daten korrespondieren mit den in Tabelle 36 zu findenden Messungen 511-515.

### **3.4.2 Zinndotierung von Chrom, Eisen und Vanadiumoxiden**

Die den Aktivitätsmessungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36 / Messung 38a-b, 40, 45, 211, 256, 466, 544, 558 und 654.

Die gezeigten XRD-, BET- und RFA-Daten korrespondieren mit der in Tabelle 36 zu findenden Messung 633.

#### **3.4.2.1 Das System Chrom / Zinn**

Die den Aktivitätsmessungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36 / Messung 38a-b, 211, 466, 580-586, 590-597, 599-606 und 653.

Die gezeigten XRD-, BET- und RFA-Daten korrespondieren mit den in Tabelle 36 zu findenden Messungen 547, 569-570, 581, 584-586.

#### **3.4.2.2 Das System Eisen / Zinn**

Die den Aktivitätsmessungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36 / Messung 40, 211, 256, 466, 549-555, 587-589, 633-652 und 654.

Die gezeigten XRD-, BET- und RFA-Daten korrespondieren mit den in Tabelle 36 zu findenden Messungen 256, 633, 642-644 und 654.

### **3.4.2.3 Das System Vanadium / Zinn**

Die den Aktivitätsmessungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36 / Messung 32, 45-46, 211, 466, 538 und 608-626.

Die gezeigten XRD-, BET- und RFA-Daten korrespondieren mit den in Tabelle 36 zu findenden Messungen 609-612.

### **3.4.3 Das Systeme Vanadium / Bismut**

Die den Aktivitätsmessungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36 / Messung 36a-b, 48-58, 126-127, 139, 146, 151, 158, 170-174, 177-196, 212, 227, 252, 263, 264-266, 288-302, 338-341, 363-365, 367-371, 476-483, 485-491, 493-499 und 578-579. Für die Erstellung der Graphen wurden Messung 171b, 177, 481 und 493 herangezogen.

Die gezeigten XRD-, BET- und RFA-Daten korrespondieren mit den in Tabelle 36 zu findenden Messungen 171 und 177.

### **3.4.4 Das System Vanadium / Selen**

Für die Erstellung des Phasendiagramms wurden als Ausgangsstoffe  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (99% - Sigma-Aldrich) und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (99% - Sigma-Aldrich) eingesetzt, welche sich bei Erhitzen in die korrespondierenden Pyrosulfate umwandeln. Dies wurde getan, da die Peroxodisulfate im Gegensatz zu den Pyrosulfaten nicht mit Hydrogensulfaten und Sulfaten verunreinigt sind.<sup>[103]</sup>

Die Peroxodisulfate wurden grob vermengt und es wurden jeweils etwa 15mg der Substanzen in 70µl-Platintiegeln mit Deckel eingefüllt. Da die Mischungen beim Abkühlen auskristallisieren und dabei „Kristallbäumchen“ über den Tiegelrand hinauswachsen können, wurde mit einem Tiegel-in-Tiegel-System gearbeitet, um Verunreinigungen des TGA/DSC-Sensors zu

minimieren. Als äußere Umfassung dienten 120µl-Aluminiumtiegel. Dies senkt allerdings die Intensität der thermischen Messsignale.

Die TGA/DSC-Messungen fanden an einer Mettler TGA/DSC-1 in N<sub>2</sub>-Atmosphäre statt (40ml/min Waagenspülgas, 20ml/min Ofenspülgas). Mit einer Heizrate von 10°C wurden die Proben standardmäßig auf 420°C erwärmt, um sie aufzuschmelzen und zu vermischen, wieder auf 100°C abgekühlt und ein zweites Mal aufgeschmolzen.

Die Synthese der Natrium- und Kaliumhydrogenselenate erfolgte durch Versetzen von wässriger "Selensäure" (40% - Sigma-Aldrich) mit Aliquoten an NaOH- und KOH-Maßlösungen (FIXANAL) und langsames Eintrocknen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Die Charakterisierung der so entstandenen Selensalze (Wassergehalt und Oxidationsstufe) fand gravimetrisch an einer *Mettler TGA/DSC-1* in N<sub>2</sub>-Atmosphäre statt (40ml/min Waagenspülgas, 20ml/min Ofenspülgas). Mit einer Heizrate von 10°C wurden die Proben auf 800°C erwärmt. Die XRD-Analyse erfolgte an einem *X'Pert PANalytical* Pulverdiffraktometer. Die XRD-Analyse des Kaliumsalzes gestaltete sich schwierig, da dieses stark hygroskopisch ist.

Die im Arbeitskreis für Koordinationschemie ausgeführte Titration der verwendeten Selensäure erfolgte potentiometrisch an einer Glaselektrode mit 0,1M KOH

Die den Aktivitätsmessungen zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 36 / Messung 183-207, 210, 220, 234, 240-251, 265 und 489-491.

Die Präparation und Vermessung der Proben für Messung 183-194 erfolgte durch A. Britz. 100mg der Probe 11-2-Bi, deren Synthese in Abschnitt 3.2.3 beschrieben ist, wurden hierfür mit je 10mg eines Gemischs aus Na / K-Selensalzen und Pyrosulfatsalzen durch Mörsern vermengt. Die Gemische wurde bei 400°C kalziniert, sodass dass bei einem konstanten Na / K-Verhältnis von  $x_{\text{Na}} = 0,4$  (Eutektikum)<sup>[103]</sup>  $x_{\text{Se}}$  in 10%-Schritten von Probe 198 bis 207 abnimmt. Probe 197 ist die unbehandelte Substanz.

Die Präparation und Vermessung der Proben für Messung 195-207 erfolgte durch I. Omlor. 100mg der Probe 12-2, deren Synthese in Abschnitt 3.2.3 beschrieben ist, wurden hierfür mit je 5mg eines Gemischs aus Natriumpyroselenat und Natriumpyrosulfat durch Mörsern vermengt. Die Gemische wurden bei 400°C kalziniert, sodass  $x_{\text{Se}}$  in 10%-Schritten von Probe 197 bis 207 zunimmt. Probe 195-196 sind die unbehandelte Probe 12-2.

Die Proben für die Messungen 489-491 wurden wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben hergestellt.

Die übrigen Proben wurden wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben hergestellt.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitrahmen von November 2008 bis November 2012 und setzt die während meiner Diplomarbeit begonnen Untersuchungen fort. Sie beschäftigt sich mit der Hochdurchsatzsuche nach neuen  $\text{SO}_2$ -Oxidationskatalysatoren für die Produktion von Schwefelsäure.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Die Ergebnisse dieser Arbeit und eines Seitenprojekts zur Verwendung einer TGA-DSC-MS-Apparatur als Plattform für die Hochdurchsatzmessung von katalytischer Aktivität, wurden bisher im Rahmen dreier wissenschaftlichen Publikation und mehrerer Konferenzbeiträge einer interessierten Öffentlichkeit zugänglich gemacht; eine vierte abschließende Publikation ist in Vorbereitung.

Zu Beginn der Arbeit mussten zunächst Verfahren für die Bestimmung des  $\text{SO}_2$ -Umsatzes entwickelt bzw. bestehende Verfahren an die korrosiven Bedingungen angepasst werden. Die bestehenden IR-Thermographie-Messstände wurden durch den Austausch des Rohrleitungssystems und den Neubau des Reaktorblocks für die Messung in korrosiven Medien weiterentwickelt. Durch die Verbesserung der Isolierung konnte die Temperaturstabilität bei erhöhten Temperaturen gewährleistet werden. In Kombination mit dem Einsatz von der Überbelichtung der IR-Kamera entgegenwirkenden Neutraldichte-Filtern war es erstmals möglich, auf den bestehenden Anlagen bei Temperaturen von  $450^\circ\text{C}$  Aktivitätsmessungen durchzuführen.

Für die Bestimmung des  $\text{SO}_2$ -Umsatzes im Strömungsrohrreaktor wurden zwei Anlagen entwickelt; ein normaler Strömungsrohrreaktor und eine Anlage, in welcher sequenziell acht Proben + Leerrohr + Referenz vermessen werden können. Für die Bestimmung des Umsatzes wurde in beiden Anlagen ein UV-spektroskopisches Verfahren eingesetzt. Bei diesem strömt das Abgas des Reaktors, nachdem das bei der Umsetzung entstandene  $\text{SO}_3$  mithilfe eines hinter dem Reaktor geschalteten Absorbers mit Haushaltszucker aus diesem entfernt wurde, durch eine Durchflussküvette. Der Umsatz wird aus der Abnahme des  $\text{SO}_2$ -Messsignals bei  $300,4\text{nm}$  ermittelt. Durch den Einsatz von Iodometrie und einer über die Messung des Massenstroms durchgeführten Massenbilanzierung konnte die Zuverlässigkeit der gemessenen Daten weiter erhöht werden.

Über den Einsatz verschiedener Sol-Gel-Routen und Imprägnierungsmethoden, welche im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wurden, um sie beispielsweise an verschiedene



Antimongehalt also Cr(IV) stabilisiert. Das System ist also bisher nicht in der Literatur beschrieben worden.

Im System Vanadium / Bismut, welches den aktivsten von mir synthetisierten Katalysator enthält, gelang es nicht, die in dem Patent, auf welchem die Untersuchung beruhte, beschriebene Niedertemperaturaktivität dieser Systeme zu reproduzieren. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass Bismut die Katalysatoren bei hohen Temperaturen stabilisiert und so zwar nicht zur Erhöhung, aber doch zur Aufrechterhaltung der Aktivität der auf Wasserglas basierenden Katalysatorsysteme beiträgt.

Im System Vanadium / Selen konnte durch DSC-Messungen gezeigt werden, dass es möglich ist, den Schmelzpunkt der Pyrosulfate durch die Beimischung von Alkali-Selensalzen weiter zu senken. Dieser ist essentiell wichtig für die Tieftemperaturaktivität von Schwefelsäurekatalysatoren. Es zeigte sich aber auch wiederholt, wie fragil diese Systeme gegen Zersetzung, Selenausstrag und Reduktion sind. Da sich ferner der Einfluss der Selendotierung auf die getesteten Katalysatorsysteme als gering herausstellte, wurden in dieser Richtung keine weiteren Versuche durchgeführt.

Der Effekt, den Zinn sowohl auf chrom- wie auch auf eisen- und vanadiumbasierte Katalysatoren hat, ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Während die Aktivität aller drei Reinoxide gering ist und wie in der Literatur beschrieben in der Reihenfolge  $V > Fe > Cr$  abnimmt, ist in allen drei Katalysatorsystemen eine enorme Steigerung der Aktivität festzustellen, wobei das System Cr / Sn das aktivste der drei darstellt. Dies mag in allen Fällen mit der deutlich gesteigerten spezifischen Oberfläche zusammenhängen, aber auch das Aufkommen neuer durch Zinn stabilisierter Phasen in den Mischoxiden bzw. den gemischten Oxiden ist in allen Fällen zu beobachten.

Für sich an diese Dissertation anschließende Folgearbeiten wären die Systeme Cr / Sb sowie die zinnbasierten Systeme von besonderer Bedeutung. Durch systematische Variation der Präparationsmethode, durch Dotierung oder durch die Synthese weiterer gemischter Systeme, wie beispielsweise Cr / Sb / Sn oder Cr / Fe / Sn etc. (evtl. unter Aufnahme von Mangan als aktiver Komponente), sollte es möglich sein, die katalytische Aktivität der hier gezeigten Systeme weiter zu erhöhen. Insbesondere sollte hierbei untersucht werden, ob eine Alkalidotierung des Systems V / Sn bzw. umgekehrt eine Zinn-Dotierung auf vanadiumbasierte Schwefelsäurekatalysatoren durch die Ausbildung einer Schmelze zu einem Zusammenbruch der Aktivität führt oder diese sich hierdurch weiter steigern lässt.

## 5 Literatur und Publikationsliste

- [1.] British Sulphur Consultants. *Sulphuric Acid: Global Supply and Demand in the next Decade* - Topsøe Catalysis Forum, London, **2007**.
- [2.] W. G. Davenport, M. G. King, *Sulfuric Acid Manufacture: Analysis, control and optimization*, Elsevier, **2006**.
- [3.] European Sulphuric Acid Association (ESA), *Best available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric Acid*, **2000**.
- [4.] M. M. Bomgardner, *C&EN* **2011**, 89, 33-67.
- [5.] R. Boyd, *Sulphuric Acid Market* - ISM Chemical Group Winter Meeting, ICIS PentaSul, **2008**.
- [6.] F. Boyd, *Sulphuric acid market seeks balance*, ICIS News, **03.09.2010**.
- [7.] E. Gleeson, *Why the world is crying out for sulphuric acid*, Money Week, **15.05.2008**.
- [8.] *Sulfuric acid may trade close to zero*, Business Standard, **22.04.2009**.
- [9.] S. Weatherlake, *OUTLOOK '11: Sulphuric acid expected to remain tight on high demand*, ICIS News, **03.01.2011**.
- [10.] A. W. Hyndman, J. K. Liu, D. W. Denney, *Sulfur: New Sources and Uses* (Hrsg.: E. D. R. Michael), American Chemical Society, **1982**, 69-82.
- [11.] M. Carrales Jr., R. W. Martin, *Sulfur content of crude oils*, Ministry of the Interior, Bureau of Mines Information Circular, Washington D.C., **1975**.
- [12.] M. B. Hocking, *Handbook of chemical technology and pollution control*, 3. Aufl. Academic Press, San Diego, **2005**.
- [13.] K. L. Douglas, P. Eng, *Handbook of sulfuric acid manufacturing*, DKL Engineering Inc., **2005**.
- [14.] C. Winkler, *Dingler's Polytech. J.* **1875**, 218, 128-139.
- [15.] [DE 000000291792A] **1913**.
- [16.] H. Werth, *Chem-Ing-Tech.* **1965**, 37, 99-101.
- [17.] U. Förstner, *Umweltschutztechnik*, 8 Aufl. Springer, **2012**.
- [18.] J. Loskyll, *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [19.] T. Brinz, P. Claus, D. Demuth, U. Dingerdissen, A. Förster, D. Gauglitz, W. F. Maier, *Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung*, Positionspapier des DECHEMA-Arbeitskreis Hochdurchsatzforschung für Materialien, Katalysatoren und Formulierungen, **2006**.

- [20.] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [21.] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Science* **2002**, *295*, 2053-2055.
- [22.] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, G. Rupprechter, M. Baumer, H. Hamann, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 201-209.
- [23.] J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, G. N. Greaves, *Nature* **1991**, *354*, 465-468.
- [24.] M. Kubo, T. Kubota, C. Jung, K. Seki, S. Takami, N. Koizumi, K. Omata, M. Yamada, A. Miyamoto, *Energy Fuels* **2003**, *17*, 857-861.
- [25.] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6122-6179.
- [26.] D. Maclean, J. J. Baldwin, V. T. Ivanov, Y. Kato, A. Shaw, P. Schneider, E. M. Gordon, *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 562-578.
- [27.] R. Hoogenboom, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 15-32.
- [28.] J. J. Hanak, *J. Mater. Sci.* **1970**, *5*, 964-971.
- [29.] R. Thomas, J. A. Moulijn, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 161-174.
- [30.] H. M. Geysen, R. H. Meloen, S. J. Barteling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 3998-4002.
- [31.] X. D. Xiang, X. D. Sun, G. Briceno, Y. L. Lou, K. A. Wang, H. Y. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738-1740.
- [32.] G. Morse, Harvard Business Manager, **2006**.
- [33.] S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 323-341.
- [34.] U. Rodemerck, M. Baerns, M. Holena, D. Wolf, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 168-174.
- [35.] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. Mc Farland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, *389*, 944-948.
- [36.] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1046-1049.
- [37.] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal., B* **2010**, *95*, 48-56.
- [38.] F. Schüth, C. Hoffmann, A. Wolf, S. Schunk, W. Stichert, A. Brenner, *J. Comb. Chem.* **1999**, 463-477.
- [39.] F. A. Castillo, J. Sweeney, P. Margl, W. Zirk, *QSAR Comb. Sci.* **2005**, *24*, 38-44.
- [40.] J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 79-89.

- [41.] M. T. Reetz, K. M. Kuhling, A. Deege, H. Hinrichs, D. Belder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3891-3893.
- [42.] C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, F. Schüth, *J. Catal.* **2001**, *198*, 348-354.
- [43.] S. Sieg, *Dissertation*, Universität des Saarlandes **2007**.
- [44.] D. Hand, H. Manilla, P. Smyth, *Principles of Data Mining*, MIT Press, Cambridge, **2001**.
- [45.] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* 2644.
- [46.] J. Loskyll, K. Stöwe, W. F. Maier, *ACS Comb. Sci.* **2012**, *14*, 295-303.
- [47.] M. Volmer, K.-P. Möllmann, *Infrared Thermal Imaging: Fundamentals, Research and Applications*, 1. Aufl. Wiley-VCH, **2010**.
- [48.] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [49.] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 23. Aufl. Springer, Berlin, **2006**.
- [50.] H. D. Baehr, K. Stephan, *Heat and Mass Transfer*, 2. Aufl. Springer, New York. **2006**, 639.
- [51.] J. Loskyll, K. Stöwe, W. F. Maier, *ACS Comb. Sci.* DOI: 10.1021/co3000659 **2012**.
- [52.] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281-331.
- [53.] A. M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Chem. Edu.* **1994**, *71*, 599-602.
- [54.] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *145* 13-20.
- [55.] G. W. Scherer, C. J. Brinker, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1. Aufl. Academic Press, **1990**.
- [56.] J. H. Jung, Y. Ono, A. Shinobe, *Angew. Chem.* **2002**, *112*, 1931-1933.
- [57.] Y. Narendar, G. L. Messing, *Catal. Today* **1997**, *35*, 247-268.
- [58.] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [59.] N. Wiberg, *Holleman - Wiberg - Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl. de Gruyter Verlag, Berlin, **2007**.
- [60.] H. Müller, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl. Wiley VCH, Weinheim, **1984**.
- [61.] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Spec. Suppl. to Chem. Eng. Sci.* **1954**, 41-59.
- [62.] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 3-16.
- [63.] K. D. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem., B* **2000**, *104*, 1292-1299.

- [64.] I. E. Wachs, L. E. Briand, J.-M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, *Catal. Today* **2000**, *57*, 323-330.
- [65.] J. P. Dunn, H. G. Stenger, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1999**, *181*, 233-243.
- [66.] M. A. Vannice, *Catal. Today* **2007**, *123*, 18-22.
- [67.] L. Llyoyd, *Handbook of industrial catalysts*, Springer, **2011**.
- [68.] B. S. Balzhinimaev, V. E. Ponomarev, G. K. Boreskov, A. A. Ivanov, V. S. Sheplev, E. M. Sadovskaya, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1985**, *28*, 81-88.
- [69.] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. Wiley VCH, Weinheim, **2008**.
- [70.] J. Strähle, E. Schweda, *Jander - Blasius - Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 14. Aufl. S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [71.] C. Oehlers, R. Fehrmann, S. G. Masters, K. M. Eriksen, D. E. Sheinin, B. S. Balzhinimaev, V. I. Elokhn, *Appl. Catal., A* **1996**, *147*, 127-144.
- [72.] G. E. Folkmann, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, M. Gaune-Escard, G. Hatem, O. B. Lapina, V. Terskikh, *J. Phys. Chem., B* **1998**, *102*, 24-28.
- [73.] G. E. Folkmann, G. Hatem, R. Fehrmann, M. Gauneescard, N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4057-4061.
- [74.] G. Hatem, F. Abdoun, M. Gaune-Escard, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Thermochim. Acta* **1998**, *319*, 33-42.
- [75.] S. B. Rasmussen, K. M. Eriksen, G. Hatem, F. Da Silva, K. Stahl, R. Fehrmann, *J. Phys. Chem., B* **2001**, *105*, 2747-2752.
- [76.] D. V. Fikis, J. W. Murphy, R. A. Ross, *Can. J. Chem.* **1978**, *57*, 2464-2469.
- [77.] O. B. Lapina, B. S. Bal'zhinimaev, S. Boghosian, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Catal. Today* **1999**, *51*, 469-479.
- [78.] K. Nielsen, R. Fehrmann, K. M. Eriksen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4825-4828.
- [79.] S. Boghosian, F. Borup, A. Chrissanthopoulos, *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 145-150.
- [80.] K. M. Eriksen, D. A. Karydis, S. Boghosian, R. Fehrmann, *J. Catal.* **1995**, *155*, 32-42.
- [81.] S. Boghosian, R. Fehrmann, N. J. Bjerrum, G. N. Papatheodorou, *J. Catal.* **1989**, *119*, 121-134.
- [82.] E. Winkler, G. Schmidt, A. Hollnagel, D. Werner, N. Anastasijevis, F. Schüth, A. Wingen, 09/600,332[US 6,500,402 B1] **2002**.
- [83.] A. Wingen, N. Anastasievic, A. Hollnagel, D. Werner, F. Schüth, *J. Catal.* **2000**, *193*, 248-254.

- [84.] A. Wingen, D. Anastasievic, A. Hollnagel, D. Werner, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 3065-3070.
- [85.] Y. H. Shi, M. H. Fan, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 80-86.
- [86.] K. Winnacker, L. Küchler, R. Dittmeyer, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, 5. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [87.] J. K. Lee, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50*, 2523-2530.
- [88.] T.R. Felthouse, A. Bino, PCT/US2006/037357[WO 2007/035949 A2] **2007**.
- [89.] S. Koutsopoulos, S. B. Rasmussen, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Appl. Catal., B.* **2006**, *306*, 142-148.
- [90.] S. Koutsopoulos, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2006**, *238*, 270-276.
- [91.] S. Koutsopoulos, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2006**, *238*, 206-213.
- [92.] W. Benzinger, A. Wenka, R. Dittmeyer, *Appl. Catal., A* **2011**, *397*, 209-217.
- [93.] P. Pfeifer, T. Zscherpe, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer, *Appl. Catal., A* **2011**, *391* 289-296.
- [94.] U. Sander, V. Fattinger, *Chem-Ing-Tech.* **1983**, *55*, 601-607.
- [95.] S. Vorlow, M. S. Wainwright, D. L. Trimm, *Appl. Catal., A* **2001**, *17*, 87-101.
- [96.] National Research Council. Twelfth report of the Committee on catalysis, National Research. QD501 .N35 1940 c.1, 166-168. Wiley VCH, New York, **1940**.
- [97.] A. B. Stiles, *Catal. Today* **1992**, *14*, 269-276.
- [98.] A. Urbanek, M. Trela, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, *21*, 73-133.
- [99.] S. M. Kuznetsova, E. I. Dobkina, L. A. Nefedova, S. A. Lavrishcheva, *Russ. J. Appl. Chem.* **2002**, *75*, 1816-1819.
- [100.] J. P. Dunn, H. G. Stenger, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1999**, *51*. 301-318.
- [101.] T. Bogenstätter, J. T. Nickel, [WO 2009/060022 A1] **2009**.
- [102.] A. A. Bhattacharyya, J. A. Karch, 88119436.9[EP 0 318 808 B1] **1996**.
- [103.] G. H. Tandy, *J. Appl. Chem.* **1956**, *6*, 68-74.
- [104.] F. Hund, [DE 1252180] **1965**.
- [105.] F. J. Doering, H. K. Yuen, P. A. Berger, M. L. Unland, *J. Catal.* **1987**, *104*, 186-201.
- [106.] A. K. Richards, 11/157,695[US 2005/0287057 A1] **2005**.
- [107.] E. J. Demmel, A. A. Vierheilig, R. B. Lippert, R. B. 08/922,710[CA 2302529] 2007.

- [108.] G. Greco, G. [GB 749,645] **1956**.
- [109.] R. Knietsch, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1901**, 34, 4069-4115.
- [110.] J. Meyer, V. Stateczny, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1922**, 122, 1-21.
- [111.] P. R. Slater, C. Greaves, *J. Solid. State Chem.* **1993**, 107, 12-18.
- [112.] V. M. Mastikhin, O. B. Lapina, L. G. Simonova, B. S. Bal'zhinimaev, *Rasplavy* **1990**, 21-30.
- [113.] H.-A. Lehmann, G. Krüger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1952**, 267, 315-323.
- [114.] D'Ans, Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4. Aufl. Springer, **1998**.
- [115.] V. Lehner, C. H. Kao, *JACS* **1925**, 47, 1521-1522.
- [116.] V. Lehner, E. J. Wechter, *JACS* **1935**, 47, 1522-1523.
- [117.] S. J. Smith, J. van Aardenne, Z. Klimont, R. J. Andres, A. Volke, S. D. Arias, *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, 11, 1101-1116.
- [118.] K. Schwister, *Taschenbuch der Umwelttechnik*, 1. Aufl. Hanser Fachbuchverlag, München, **2003**.
- [119.] S. Blumrich, B. Engler, E. Koberstein, N. Ohlms, *Staub Reinhalt. Luft* **1991**, 51, 467-471.
- [120.] *Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft*, **2002**.
- [121.] *Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen - 13. BImSchV*, **2004**.
- [122.] T. Bogenstätter, W. Gmeiner, V. Fattinger, W. Jäger, PCT/EP2006/065731 [EP 2006/065731] **2007**.
- [123.] Umweltbundesamt, Nationales Programm zur Verminderung der Ozonkonzentration und zur Einhaltung der Emissionshöchstmengen - Programm gemäß § 8 der 33. BImSchV. **2007**.
- [124.] Primary National Ambient Air Quality Standard for Sulfur Dioxide; Final Rule. US Federal Register / Vol. 75, No. 119. **2010**.
- [125.] F. H. Verhoff, J. T. Banchemo, *Chem. Eng. Prog.* **1974**, 70, 71.
- [126.] S. Sticher, *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes, **2006**.
- [127.] M. Krämer, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [128.] P. Rajagopalan, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, **2009**.
- [129.] P. Harris, H. Adam, *The design and practical application of UV process photometers*, L'Analyse Industrielle, Paris, **1996**.
- [130.] P. S. G. Grzesiak, *Pol. J. Appl. Chem.* **1996**, 39, 343-355.

- [131.] *TGA-DSC-1 – Handbook*, Mettler Toledo.
- [132.] J. S. Paul, P. A. Jacobs, P.-A. Weiss, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **2004**, *265*, 185-193.
- [133.] J. Loskyll, K. Stöwe, W. F. Maier, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 1-9.
- [134.] K. Sasaki, Y. Kizawa, K. Fukaya, H. Yagi, M. Voneyama, *Kanagawa Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku* **1975**, *13*, 54-73.
- [135.] F. J. Berry, C. Greaves, J. G. McManus, M. Mortimer, G. Oates, *J. Sol. State Chem.* **1997**, *130*, 272-276.
- [136.] *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment: Corrosion and Environmental Degradation*, V. I+II (Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), Wiley VCH, Weinheim, **2000**.
- [137.] Akkreditierungsstelle des Deutschen Kalibrierdienstes. Kalibrierzertifikat Nr. 1271-DKD-K-42701-2010-04, **2010**.
- [138.] G. Schulze, J. Simon, *Jander - Jahr - Maßanalyse*, 15. Aufl. Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1995**.
- [139.] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Verlag, **1973**.
- [140.] B. Wessler, V. Jéhanno, W. Rossner, W. F. Maier, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 30-34.
- [141.] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3555-3559.
- [142.] S. Sticher, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, **2009**.
- [143.] J. P. Cronin, D. J. Tarico, A. Agrawal, R. L. Zhang, 914,435[US 5,277,986] **1994**.
- [144.] J. Scheidtmann, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, **2003**.
- [145.] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *JACS* **1938**, *60(2)*, 309-319.
- [146.] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, **2006**.
- [147.] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 5 Aufl. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, **2001**.

## 6 Anhang

### 6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Extrapolierte Weltjahresproduktion von Schwefelsäure in Megatonnen.....	1
Abbildung 2: Für die H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Produktion genutzte Rohstoffquellen – Stand 2007 .....	1
Abbildung 3: Hochdurchsatz-Versuchsplan.....	6
Abbildung 4: Möglichkeiten zur Durchführung von Hochdurchsatzmessungen .....	8
Abbildung 5: Zweistufige säurekatalysierte Hydrolyse von Siliciummethanolat nach Scherer et al. ....	12
Abbildung 6: Heterokondensation zwischen Silicium- und Titanethanolat.....	13
Abbildung 7: Aus der Kristallstruktur bestimmte Form des [(V <sup>VO</sup> ) <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>4-</sup> ]-Ions. Deutlich zu erkennen ist die für die Oxosulfatovanadate typische verzerrt oktaedrische Struktur	16
Abbildung 8: Mechanismus der SO <sub>2</sub> -Oxidation nach Lapina et al. ....	17
Abbildung 9: SO <sub>2</sub> -Emissionen in Deutschland im Zeitraum von 1990 bis 2005.....	21
Abbildung 10: Gleichgewichtskonzentration von SO <sub>2</sub> , ausgehend von c <sub>0</sub> (SO <sub>2</sub> ) = 10% und c <sub>0</sub> (O <sub>2</sub> ) = 10,9%. Zur Berechnung des Umsatzes siehe Anhang 6.6 .....	22
Abbildung 11: Schemazeichnung des IR-Rektoraufbaus. Gezeigt werden die Gasanschlüsse für die Mischung von bis zu 8 Gasen (a), eine Waschflasche, die zum Einführen verdampfbarer Komponenten wie Wasser, Cyclohexen oder Thiophen in den Gasstrom genutzt wird (b), die IR-Kamera mit PtSi-Detektor der Firma Thermosensorik (c) und der Inconel-Reaktor (d) (siehe Abbildung 12 Explosionszeichnung). Das Abgas (e) kann entweder analysiert werden – etwa via UV-VIS-Spektroskopie – oder es wird mit KOH neutralisiert.....	25
Abbildung 12: Explosionszeichnung des <i>Inconel</i> -Reaktors mit Heizwendel (a), einem der 8 Gaseinlässe (b), Reaktorblock (c), Aussparung für das Thermoelement (d), Bibliotheksplatte aus Schiefer mit 206 Aussparungen für die Katalysatoren (e), IR-transparenter Saphirscheibe (f) und Dichtungsringen (g) .....	25
Abbildung 13: Schemazeichnung des für die Katalysortestung entwickelten Messstands...	26
Abbildung 14: Schemazeichnung des 10fach-Strömungsrohrreaktors .....	27
Abbildung 15: Verbrauchter Zuckerabsorber des Einfach-Strömungsrohrreaktors.....	28
Abbildung 16: Wellenlängengenauigkeit des Lambda25-Spektrometers .....	30
Abbildung 17: Absorption als Funktion der SO <sub>2</sub> -Konzentration .....	31
Abbildung 18: Basislinienbestimmung am Lambda25-Spektrometer .....	32
Abbildung 19: Einfluss von Druck und Temperatur auf das Messsignal.....	33
Abbildung 20: Die Umgebungstemperatur und damit das Messsignal folgen der Reaktortemperatur .....	34
Abbildung 21: Auftragung des „Umsatzes“ der 5 mit Sand gefüllten Reaktoren.....	35
Abbildung 22: Auftragung des Umsatzes der 5 mit Referenzkatalysator gefüllten Reaktoren und der Basislinie (Sand-1) .....	35
Abbildung 23: Über die Ethylenglykolroute hergestellte Gele der Systeme V / Sn, Cr / Sn und Fe / Sn.....	40
Abbildung 24: Bibliothek F nach ihrem initialen Kontakt mit SO <sub>2</sub> bei 350°C – Bilder aufgenommen von links oben nach rechts unten nach 1, 3, 5 und 10min.....	44
Abbildung 25: Bibliothek F in ihrem vierten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in SO <sub>2</sub> / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in SO <sub>2</sub> / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 1,5h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre.....	45

Abbildung 26: Abnahme des gemessenen „Wärme-signals“ als $f(t)$ . Ab dem Zeitpunkt $t=0$ wird kein $\text{SO}_2$ mehr zugeführt, sondern nur noch mit Luft gespült .....	46
Abbildung 27: Reproduzierbarkeit der Messdaten von Bibliothek F innerhalb von Messung (Reaktionszyklus) 4 und zwischen Messung 3 und 4 .....	47
Abbildung 28: Bibliothek G in ihrem siebten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre.....	48
Abbildung 29: Bibliothek H in ihrem dritten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre.....	49
Abbildung 30: Konturdiagramm der gemittelten IR-Aktivität von Bibliothek H (dritter Reaktionszyklus – 4h – korrespondierend zu Abbildung 29 – Nr. 3). Die Farbigkeit gibt die IR-Aktivität als Funktion der Zusammensetzung an. Die Punkte markieren die diskreten Messpunkte. Die Zahlen von 1-10 geben die im Strömungsrohr gemessenen Aktivitätsreihenfolge der besten Katalysatoren an (siehe Tabelle 36).....	50
Abbildung 31: Bibliothek I in ihrem sechsten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (2h) 4) 2h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre.....	51
Abbildung 32: Bibliothek J in ihrem dritten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre .....	52
Abbildung 33: Bibliothek K in ihrem sechsten Reaktionszyklus von links oben nach rechts unten dargestellt 1) vor der Reaktion in Luft-Atmosphäre 2) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (1min) 3) während der Reaktion in $\text{SO}_2$ / Luft-Atmosphäre (4h) 4) 3h nach der Reaktion in Luft-Atmosphäre.....	53
Abbildung 34: Vergleich der IR-Aktivität mit der Strömungsrohraktivität jeweils bei $450^\circ\text{C}$ für die in Bibliothek K enthaltenen Katalysatoren.....	54
Abbildung 35: Beispieldiagramm der Vermessung eines Katalysators im Einfach-Strömungsrohr-Reaktor.....	55
Abbildung 36: Beispieldiagramm der Vermessung eines unter Reaktionsbedingungen sulfatbildenden Materials .....	55
Abbildung 37: Zweistufiger Anstieg des $\text{SO}_2$ -Messsignals. Durch Integration der schraffierten Fläche kann die vom Katalysator aufgenommene $\text{SO}_2$ -Menge quantifiziert werden .....	56
Abbildung 38: Reversible, temperaturabhängige $\text{SO}_2$ -Aufnahme eines vanadiumbasierten Katalysators.....	56
Abbildung 39: Beispieldiagramm – Aktivität von Vanadium-Bismut-Katalysatoren im Zehnfach-Strömungsrohrreaktor .....	57
Abbildung 40: Abhängigkeit der Druckverlusthöhe eines Katalysators von der Temperatur. 58	
Abbildung 41: Umsatz des Systems $\text{Cr}_{100-a}\text{Sb}_a\text{O}_x$ als Funktion von $x_{\text{Sb}}$ . Die Synthese wurde wiederholt, da sich zunächst kein eindeutiges Maximum lokalisieren ließ .....	59
Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm von $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .....	60
Abbildung 43: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	60
Abbildung 44: Pulverdiffraktogramme des Systems Chrom / Antimon – Die Signalintensität der $\text{Sb}_2\text{O}_4$ -Phase wurde aus Skalierungsgründen um den Faktor 10 reduziert. Mit Pfeilen hervorgehoben ist die aufkommende tetragonale Phase .....	61
Abbildung 45: Einfluss der Zinndotierung auf die Oxide von V, Fe und Cr. Dargestellt ist der Umsatz des jeweils besten Katalysators jedes Systems .....	62

Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm von $\text{SnO}_2$ .....	62
Abbildung 47: Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	62
Abbildung 48: Pulverdiffraktogramm von $\text{V}_2\text{O}_5$ .....	62
Abbildung 49: Umsatz des Systems $\text{Sn}_a\text{Cr}_{100-a}\text{O}_x$ als Funktion von $x_{\text{Sn}}$ .....	63
Abbildung 50: Pulverdiffraktogramme des Systems Chrom / Zinn. Das System wird sehr gut durch ICSD-Referenzen von $\text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{SnO}_2$ beschrieben .....	64
Abbildung 51: Umsatz des Systems $\text{Sn}_a\text{Fe}_{100-a}\text{O}_x$ als Funktion von $x_{\text{Sn}}$ .....	65
Abbildung 52: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Sn}_{25,9}\text{Fe}_{74,1}\text{O}_x$ in der ersten und zweiten Synthese. Das Diagramm ist unterlegt mit einer ICSD-Referenz von hexagonalem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	66
Abbildung 53: Pulverdiffraktogramme des Systems Eisen / Zinn. Die gemischten Oxide behalten die hexagonale Struktur des $\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei. Die Signalintensität der $\text{SnO}_2$ -Phase wurde aus Skalierungsgründen um den Faktor 3 reduziert .....	67
Abbildung 54: Das System $\text{Sn}_a\text{V}_{100-a}\text{O}_x$ als Funktion von $x_{\text{Sn}}$ .....	68
Abbildung 55: Pulverdiffraktogramme des Systems Vanadium / Zinn – Die letzten Spuren der $\text{V}_2\text{O}_5$ -Shcherbianitephase im System $\text{Sn}_{55}\text{V}_{45}\text{O}_x$ sind mit Pfeilen hervorgehoben .....	69
Abbildung 56: Vermessung des besten Katalysators des Systems Vanadium / Bismut. Gezeigt sind die Messung sowie eine zweite Reproduktionsmessung .....	70
Abbildung 57: Pulverdiffraktogramme des aktivsten Vanadium / Bismut – Katalysators. Als Phasen identifizierbar sind $\text{NaKV}_2\text{O}_6$ sowie $\text{NaBi}_3\text{V}_2\text{O}_{10}$ (aus Übersichtsgründen wurden nur die stärkeren Reflexe der ICSD-Referenzen aufgetragen).....	72
Abbildung 58: Vergleich zweier bis auf die Bismutkomponente in identischer Weise synthetisierter und vermessener Proben. Messung im 10fach-Strömungsrohrreaktor.....	73
Abbildung 59: Phasendiagramm von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ nach Rasmussen et al.....	75
Abbildung 60: Gemessenes Phasendiagramm von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .....	75
Abbildung 61: Potentiometrische Titration der „Selensäure“ mit KOH.....	76
Abbildung 62: Modifizierte Waschflasche. Das $\text{SO}_2$ wird in der KOH-Lösung quantitativ neutralisiert. Der sich drehende Rührfisch verhindert ein verstopfen der Waschflasche	78
Abbildung 63: Ofenprofil des 10fach-Strömungsrohrreaktors. Die Tiefe wurde von oben nach unten gemessen .....	80
Abbildung 64: Strukturierter Wafer mit metallischen Leiterbahnen auf einem Träger aus Keramik.....	97
Abbildung 65: UV-Absorption bei 300,4nm als Funktion der Zeit während einer 10fach-Messung .....	128
Abbildung 66: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 65 .....	128
Abbildung 67: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 65 mit Markierung der Schaltzyklen .....	128
Abbildung 68: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 65 mit Markierung der Basislinie. 128	
Abbildung 69: Messung des Drucks als Funktion der Zeit (Messdaten aus Messung 431 Tabelle 36).....	130
Abbildung 70: Messung des Flusses als Funktion der Zeit (Messdaten aus Messung 336 Tabelle 36).....	130
Abbildung 71: Generischer Belegungsplan der Schieferbibliotheken .....	147
Abbildung 72: Querschnittszeichnung des Zehnfach-Strömungsrohrreaktors .....	153
Abbildung 73: Explosionszeichnung des Gassammlers des Zehnfach-Strömungsrohrreaktors .....	154

## 6.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Großtechnische Nutzung von Schwefelsäure.....	2
Tabelle 2: „Periodensystem der SO <sub>2</sub> -Oxidation“ (Der Übersicht halber wurde jedem Element nur eine Rolle sowie eine Literaturstelle zugewiesen.).....	14
Tabelle 3: pK <sub>S</sub> -Werte einiger Chalkogen-Sauerstoffsäuren.....	19
Tabelle 4: Potentialdiagramm einiger Oxidationsstufen von Sauerstoff, Schwefel und Selen in wässriger Lösung bei pH = 0.....	19
Tabelle 5: Gesetzliche Grenzwerte für die SO <sub>2</sub> -Emission großtechnischer Anlagen in Deutschland.....	20
Tabelle 6: Vergleich der Transmission zwischen freiem und durch den Filter F0 verdecktem Strahlengang.....	29
Tabelle 7: Überprüfung der Ordinatengenauigkeit.....	30
Tabelle 8: Wellenlängengenauigkeit des Lambda25-Spektrometers.....	30
Tabelle 9: Statistische Evaluation der Schwankung der Basislinie als Funktion der Zeit für N = 32034 Messwerte.....	33
Tabelle 10: Einfluss von Druck und Temperatur auf das Messsignal.....	34
Tabelle 11: Massenverlust von Calciumoxalat-Monohydrat.....	38
Tabelle 12: Gerätetoleranzen des TGA/HT DTA FRS2-Sensors der <i>Mettler Toledo</i> - TGA/DSC-1.....	39
Tabelle 13: Exemplarisch bestimmte Schmelzpunkte, korrespondierende Ofentemperaturen (berechnet) und Schmelzenthalpien (gemessen an einer <i>Mettler Toledo</i> - TGA/DSC-1).....	39
Tabelle 14: Gemessene „Reaktionswärme“ ΔT und gemessene „Nachwärme“ ΔT der zehn „besten“ Katalysatoren in Bibliothek F - 90min nach der Reaktion.....	46
Tabelle 15: Gemessene „Reaktionswärme“ in Bibliothek G – 4h nach Beginn der Reaktion.....	48
Tabelle 16: Gemessene „Reaktionswärme“ in Bibliothek H – 2h nach Beginn der Reaktion.....	50
Tabelle 17: Gemessene „Reaktionswärme“ in Bibliothek I – 2h nach Beginn der Reaktion.....	51
Tabelle 18: Zusammensetzung, Chloridgehalt und spezifische Oberfläche im System Chrom / Antimon.....	60
Tabelle 19: Zusammensetzung und spezifische Oberfläche im System Chrom / Zinn.....	64
Tabelle 20: Zusammensetzung und spezifische Oberfläche im System Eisen / Zinn.....	66
Tabelle 21: Zusammensetzung und spezifische Oberfläche im System Eisen / Zinn.....	68
Tabelle 22: Für die Propionsäureroute eingesetzte Elemente und ihre Vorstufen.....	87
Tabelle 23: Für die Ethynglykolroute eingesetzte Elemente ihre Vorstufen und die verwendeten Lösungsmittel. Die Spalten M, B und T zeigen an, ob von dem jeweiligen Element Reinoxide (M), binäre (B) und/oder ternäre Mischoxide (T) synthetisiert wurden.....	89
Tabelle 24: Reduziertes „Periodensystem der SO <sub>2</sub> -Oxidation“.....	106
Tabelle 25: Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole.....	119
Tabelle 26: Liste der verwendeten Geräte und Software.....	120
Tabelle 27: Für die Propionsäureroute eingesetzte Basiselemente.....	120
Tabelle 28: Für die Propionsäureroute eingesetzte Dotierelemente.....	121
Tabelle 29: Für die Ethylenglykolroute eingesetzte Elementvorstufen.....	122
Tabelle 30: Für die Wasserglassynthesen eingesetzte Elementvorstufen.....	122
Tabelle 31: Für die TGA-DSC-Messungen und die Präparation der Selensalze eingesetzte Chemikalien.....	123
Tabelle 32: Thermodynamik der SO <sub>2</sub> – Oxidation.....	124
Tabelle 33: Stoffmenge von SO <sub>3</sub> .....	125
Tabelle 34: Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen zum SO <sub>2</sub> -Umsatz.....	125

Tabelle 35: Zusammenfassung der über die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Methoden synthetisierten Proben .....	136
Tabelle 36: Zusammenfassung der konventionell vermessenen Proben.....	146

### 6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Symbol	Bedeutung	Symbol	Bedeutung
A	Fläche [m <sup>2</sup> ]	Nppm	Norm-ppm
Å	Angström	OEt	Ethoxylat
acac	Acetylacetonat	OiPr	Isopropylat
aq.	gelöst in Wasser	p	Druck
BET	Brunauer, Emmond, Teller	P	Leistung [W]
c	Lichtgeschwindigkeit	Pa	Synthese nach Paul et al.
c	Konzentration	ppm	parts per million
CAS	Chemical Abstract Services	PS	Propionsäureroute
CCD	Charge Coupled Device	R	Gaskonstante 8,413 [JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
C <sub>v,m</sub>	Wärmekapazität bei konstantem Volumen	RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
DoE	Design of Experiment	SLP	Supported Liquid Phase
DSC	Differential Scanning Calorimetry	S <sub>N</sub>	Nucleophile Substitution
DTA	Differential Thermal Analysis	TEOS	Tetraethoxysilan
E	Strahlungsleistung	TGA	Thermogravimetric Analysis
E	Extinktionskoeffizient	TOF	Turn Over Frequency
ecIRT	Emissionskorrigierte IR-Thermographie	TSZ	Thematisches Energie Szenario
EG	Ethylenglykolroute	Vol%	Volumenprozent
ESR	Elektronenspinresonanz	w/v	weight per volume
et al.	und andere	WG	Wasserglassynthese
h	Planksches Wirkungsquantum	x	Molenbruch
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database	XRD	X-Ray Diffraction
IR	Infrarot	ΔG	Freie Enthalpie
Kat.	Katalysator	ΔG <sub>m,o</sub>	Molare freie Standardenthalpie
k <sub>B</sub>	Boltzmannkonstante	ΔG <sub>R</sub>	Reaktionsenthalpie
Lsg.	Lösung	ΔM	Molmassenänderung
m%	Gewichtsprozent	ΔT	Temperaturänderung
mol%	Molprozent	ε	Emissivität
N	Anzahl	ε	Molarer Extinktionskoeffizient
NEX	National Emission Ceilings	κ	Kompressibilität
Nml	Norm-ml (1bar, 0°C)	λ	Wellenlänge
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	σ	Stefan-Boltzmann-Konstante

Tabelle 25: Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

### 6.4 Geräte- und Softwareliste

Beschreibung	Modell	Hersteller
10-fach-Ventil	Valco Selector	Vici
IR-Kamera	IR Kamera 640-PtSI-FPA-Detektor	Thermosensorik
Massendurchflussregler	-	Bronkhorst Hi-Tec
Massendurchflussregler	-	Bronkhorst Hi-Tec
Massendurchflussreglersteuerung	GMA 300	GfG
Massendurchflussreglersteuerung	E-5752-AAA	Bronkhorst Hi-Tec
Massenflussmesser	DFM27s	Analyt
Physisorptionsmessgerät	Sorpty 1750	Fison
Pipettierroboter	Lissy	Zinsser Analytic

Beschreibung	Modell	Hersteller
Pulverdiffraktometer	X'Pert PRO-Diffraktometer	PANalytical
RFA-Spektrometer	Eagle $\mu$ Probe II	Roanalytic GmbH
Software	IRTestRIg	J. Scheidtmann
Software	Plattenbau	J. Scheidtmann
Software	Zinsser REDI v 5.3.0	Zinsser Analytic
Software	UV WinLab	Perkin-Elmer
Software	X'Pert Highscore Plus 2.2.3	PANalytical
Software	Topas	Bruker ACS
Software	Vision32 3.35	Roanalytic GmbH
Software	VCom 1.1.01	Vici
Temperaturregler	itron 16, dTron 04, LR 316	Jumo
Temperaturregler	Digitemp mC RCQ 5100	Schuntermann & Benninghoven
TGA-DSC	TGA-DSC-1	Mettler Toledo
UV-VIS	Lambda 25	Perkin-Elmer

Tabelle 26: Liste der verwendeten Geräte und Software

## 6.5 Chemikalienliste

### 6.5.1 Propionsäureroute

Substanz	Formel	Hersteller
Kupferacetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Alfa AESAR
Eisenacetat	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	k.A.
Molybdänacetat-dimer	$\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$	Aldrich, Sigma Aldrich
Niobisopropoxid	$\text{Nb}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_5$	Acros Organics BVBA
Tantalethoxid	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	ABCR GmbH & Co. KG
Titanisopropoxid	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Alfa AESAR
Vanadiumtriisopropoxid	$\text{VO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	ABCR GmbH & Co. KG

Tabelle 27: Für die Propionsäureroute eingesetzte Basiselemente

Substanz	Formel	Hersteller
Silbernitrat	$\text{AgNO}_3$	ABCR GmbH & Co. KG
Aluminiumnitrat-nonahydrat	$\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Alfa AESAR
Goldacetat	$\text{Au}(\text{OOCCH}_3)_3$	Alfa Aesar
Goldchlorid	$\text{AuCl}_3$	k.A.
Borsäure	$\text{B}(\text{OH})_3$	Fluka
Bariumchlorid	$\text{BaCl}_2$	k.A.
Bismuth-2-ethylhexanoat	$\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9)_5$	Strem
Kalziumnitrat-tetrahydrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
Cadmiumnitrat-tetrahydrat	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Cernitrat-hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Kobaltnitrat-hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Chromnitrat-nonahydrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Cäsiumchlorid	$\text{CsCl}$	k.A.
Kupfernitratt-trihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Dysprosiumnitrat-pentahydrat	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Erbiumnitrat-pentahydrat	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Europiumnitrat-hexahydrat	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	STREM
Eisennitrat-nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	k.A.

Substanz	Formel	Hersteller
Galliumnitrat-hydrat	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Gadoliniumnitrat-hexahydrat	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Germaniumisopropoxid	$\text{Ge}(\text{OiPr})_4$	Aldrich, Sigma Aldrich
Hafniumchlorid	$\text{HfCl}_4$	Aldrich, Sigma Aldrich
Holmiumnitrat-hydrat	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	STREM
Indiumnitrat-pentahydrat	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck
Iridiumchlorid-hexahydrat	$\text{IrCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Kaliumnitrat	$\text{KNO}_3$	k.A.
Lanthannitrat-hexahydrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Lithiumnitrat	$\text{LiNO}_3$	Fluka
Lutetiumnitrat-hydrat	$\text{LuNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Magnesiumnitrat-hexahydrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Manganacetylacetonat	$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Aldrich, Sigma Aldrich
Mangannitrat-hexahydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Molybdänisopropoxid	$\text{Mo}(\text{OiPr})_5$ - 5% w/v in iPrOH	Alfa Aesar
Natriumnitrat	$\text{NaNO}_3$	Merck
Niobchlorid	$\text{NbCl}_5$	Alfa Aesar
Neodymnitrat-hexahydrat	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Nickelnitrat-hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Bleichlorat-trihydrat	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	k.A.
Palladiumnitrat-hydrat	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Praesodymnitrat-hydrat	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	k.A.
Platinbromid	$\text{PtBr}_4$	k.A.
Rubidiumacetylacetonat	$\text{Rb}(\text{acac})$	Aldrich, Sigma Aldrich
Rheniumchlorid	$\text{ReCl}_5$	Aldrich, Sigma Aldrich
Rhodiumchlorid-hydrat	$\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Rutheniumchlorid-hydrat	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Antimonchlorid	$\text{SbCl}_3$	J. T. Baker
Scandiumnitrat	$\text{ScNO}_3$	ABCR GmbH & Co. KG
Selensäure	$\text{SeO}_2(\text{OH})_2$	Aldrich, Sigma Aldrich
Siliciummethoxid	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	Acros
Samariumnitrat-pentahydrat	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Riedel
Zinnchlorid-dihydrat	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, Sigma Aldrich
Strontiumchlorid-hexahydrat	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Tantalhexoxid	$\text{Ta}(\text{OEt})_5$	ABCR GmbH & Co. KG
Terbiumnitrat-pentahydrat	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Alfa AESAR
Tellursäure	$\text{Te}(\text{OH})_6$	Fluka
Titanisopropoxid	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	Lancaster
Thuliumnitrat-hexahydrat	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ABCR GmbH & Co. KG
Vanadiumtriisopropoxid	$\text{VO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	ABCR GmbH & Co. KG
Wolframchlorid	$\text{WCl}_6$	Fluka
Yttriumnitrat-hexahydrat	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ABCR GmbH & Co. KG
Ytterbiumnitrat-hydrat	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	ABCR GmbH & Co. KG
Zinknitrat-hexahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Avocado
Zirkoniumoxidnitrat-hydrat	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Johnson

Tabelle 28: Für die Propionsäureroute eingesetzte Dotierelemente

## 6.5.2 Ethylenglykolroute

Substanz	Formel	Hersteller
Borsäure	$B(OH)_3$	Fluka
Bismutoxidnitrat	$Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4$	Merck
Cernitrat-hexahydrat	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Fluka
Chromnitrat-nonahydrat	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich, Sigma Aldrich
Kupfernitratt-trihydrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Fluka
Eisennitrat-nonahydrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	k.A.
Mangannitrat-hexahydrat	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Molybdänchlorid	$MoCl_3$	Alfa Aesar
Antimonchlorid	$SbCl_5$	VWR International
Selenige Säure	$H_2SeO_3$	Aldrich, Sigma Aldrich
Siliciumethoxid	$Si(OEt)_4$	Acros
Zinnoxid	$SnO$	ABCR GmbH & Co. KG
Tantalethoxid	$Ta(OEt)_5$	ABCR GmbH & Co. KG
Titanisopropoxid	$Ti(OiPr)_4$	Lancaster
Vanadiumtriisopropoxid	$VO(OCH(CH_3)_2)_3$	ABCR GmbH & Co. KG
Wolframperoxyester	$WR_x$	Eigene Synthese
Zinknitrat-hexahydrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Avocado
Kalziumnitrat-tetrahydrat	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck
Cäsiumnitrat	$CsNO_3$	Strem
Galliumnitrat-hydrat	$Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$	Aldrich, Sigma Aldrich
Germaniumisopropoxid	$Ge(OiPr)_4$	Aldrich, Sigma Aldrich
Kaliumnitrat	$KNO_3$	k.A.
Lithiumnitrat	$LiNO_3$	Fluka
Magnesiumnitrat-hexahydrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Natriumnitrat	$NaNO_3$	Merck
Nioboxalatmonooxaladdukt	$Nb(OOCCOOH)_5 \cdot (HOCCOOH)$	ABCR GmbH & Co. KG
Rubidiumnitrat	$RbNO_3$	Fluka
Zinknitrat-hexahydrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Avocado

Tabelle 29: Für die Ethylenglykolroute eingesetzte Elementvorstufen

## 6.5.3 Wasserglassynthesen

Substanz	Formel	Hersteller
Selensäure	$H_2SeO_4$ 40% aq.	Aldrich, Sigma Aldrich
Kaliumhydroxid	$KOH$	Merck
Ammoniumhydroxid-Lsg.	$NH_3$ (25%)	k.a.
Schwefel	$S$	Aldrich, Sigma Aldrich
Kieselgur	-	VWR International
Natriumsilikat-Lsg.	$Na_2O(SiO_2)_x \cdot xH_2O$ (26,5m% $SiO_2$ )	Aldrich, SIGMA-ALDRICH
Hexafluorokieselsäure-Lsg.	$H_2SiF_6$ (34,25%)	Aldrich, SIGMA-ALDRICH
Natriummetavanadat	$NaVO_3$	Aldrich, Sigma Aldrich
Kaliummetavanadat	$KVO_3$	Alfa Aesar
Ammoniummetavanadate	$NH_4VO_3$	k.a.
Schwefelsäure	$H_2SO_4$ (98%)	k.a.

Tabelle 30: Für die Wasserglassynthesen eingesetzte Elementvorstufen

## 6.5.4 Selenchemie

Substanz	Formel	Hersteller
Natriumperoxodisulfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Aldrich, Sigma Aldrich
Kaliumperoxodisulfat	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Aldrich, Sigma Aldrich
Selendioxid	$\text{SeO}_2$	Aldrich, Sigma Aldrich
Selenige Säure	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	Aldrich, Sigma Aldrich
Selensäure	$\text{H}_2\text{SeO}_4$ 40% aq.	Aldrich, Sigma Aldrich
Natronlauge	NaOH-Lsg.	FIXANAL
Kalilauge	KOH-Lsg.	FIXANAL

**Tabelle 31:** Für die TGA-DSC-Messungen und die Präparation der Selensalze eingesetzte Chemikalien

## 6.6 Berechnung des SO<sub>2</sub> – Umsatzes in Abbildung 10<sup>[18]</sup>

**Gegeben:**<sup>[139;146]</sup>

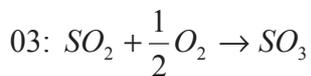
Eingangskonzentrationen:	T / [K]	ΔG / [kJ / mol]	Druck:
10mol% SO <sub>2</sub>	300	-70,8	p = 1bar
10,9mol% O <sub>2</sub>	400	-61,7	
79,1mol% N <sub>2</sub>	500	-51,9	
	600	-42,4	
	700	-33,1	
	800	-23,7	
	900	-14,4	
	1000	-5,2	

**Gesucht:**

Gleichgewichtskonzentration von SO<sub>2</sub>

$$01: \Delta G = -RT \ln K_x$$

$$02: K_x = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$



$$04: K_x = \frac{X(SO_3)}{X(SO_2) * \sqrt{X(O_2)}} = K_p * \sqrt{p}$$

$$05: K_p = \frac{p(SO_3)}{p(SO_2) * \sqrt{p(O_2)}}$$

T [K]	ΔG [kJ/mol]	K <sub>x</sub>
300	-70,8	2,12·10 <sup>12</sup>
400	-61,7	1,14·10 <sup>8</sup>
500	-51,9	2,63·10 <sup>5</sup>
600	-42,4	4950
700	-33,1	292
800	-23,7	35,4
900	-14,4	6,89
1000	-5,2	1,87

**Tabelle 32: Thermodynamik der SO<sub>2</sub> – Oxidation**

06: Einführung der Variablen  $z$  für die Stoffmenge an  $\text{SO}_3$ 

Gas	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{SO}_3$	$\Sigma X$
Stoffmenge	10	10,9	79,1	0	100
Stoffmenge im GGW.	$10 - z$	$10,9 - z/2$	79,1	$z$	$100 - z/2$

Tabelle 33: Stoffmenge von  $\text{SO}_3$ 

$$07: K_x = \frac{\frac{z}{100 - \frac{z}{2}}}{\frac{10 - z}{100 - \frac{z}{2}} * \sqrt{\frac{10,9 - \frac{z}{2}}{100 - \frac{z}{2}}}} = \frac{z}{(10 - z) * \sqrt{\frac{10,9 - \frac{z}{2}}{100 - \frac{z}{2}}}}$$

$$08: \left( K_x \sqrt{\frac{10,9 - \frac{z}{2}}{100 - \frac{z}{2}}} \right)^2 = \frac{z^2}{(10 - z)^2} = K_x^2 * \left( \frac{21,8 - z}{200 - z} \right)$$

$$09: 200z^2 - z^3 - K_x^2 * (2180 - 536z + 41,8z^2 - z^3) = 0$$

Näherung mittels Newton Iteration

$$10: f(z) = az^3 + bz^2 + cz + d = 0$$

$$11: f'(z) = 3az^2 + 2bz + c$$

$$12: z_{n+1} = z_n - \frac{f(z_n)}{f'(z_n)}$$

T [K]	$z$	Umsatz $\text{SO}_2$ [%]	$c(\text{SO}_2)$ in der Abluft [ppm]
300	10,000	100	0
400	10,000	100	0
500	10,000	100	1,6
600	9,992	99,92	84
700	9,855	98,55	1525*
800	9,015	90,15	10314
900	6,590	65,9	35261
1000	3,918	39,18	62035

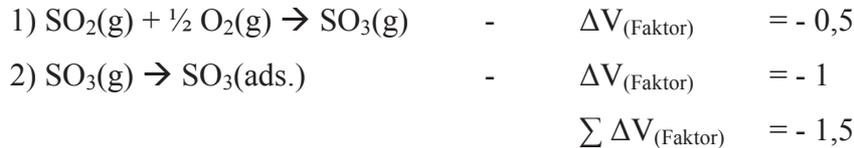
Tabelle 34: Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen zum  $\text{SO}_2$ -Umsatz

\* 99,7%  $\text{SO}_2$ -Umsatz, 315ppm  $\text{SO}_2$  in der Abluft unter Ausnutzung eines Zwischenadsorbiers im Doppelkontaktverfahren

## 6.7 Umsatzberechnung am Lambda25-Spektrometer

Das Messsignal in [a.u.] ist proportional zur Konzentration  $c(\text{SO}_2)$  in der Küvette (vgl. Lambert Beer Gesetz<sup>[58]</sup> und eigene Messergebnisse in Abschnitt 2.1.2.3).

Bei der Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  ändert sich das Volumen des Stroms in zweierlei Weise:



Bedingt durch die Volumenkontraktion  $\Delta V$  ist  $\Delta c$  also nicht direkt proportional dem Umsatz, allerdings lässt sich der reale Umsatz über Korrelationen berechnen.

$$\dot{V}_{\text{Eingang}} = \dot{V}_{0,\text{SO}_2} + \dot{V}_{0,\text{O}_2} + \dot{V}_{0,\text{N}_2}$$

$$\dot{V}_{\text{Ausgang}} = \dot{V}_{0,\text{SO}_2} * [1 - \text{Umsatz}(\text{SO}_2)] + \dot{V}_{0,\text{O}_2} - 0,5 * \dot{V}_{0,\text{SO}_2} * [\text{Umsatz}(\text{SO}_2)] + \dot{V}_{0,\text{N}_2}$$

$$\dot{V}_{\text{Ausgang}} = \dot{V}_{\text{Eingang}} - 1,5 * \dot{V}_{0,\text{SO}_2} * [\text{Umsatz}(\text{SO}_2)]$$

Hierzu berechnet man zunächst ausgehend von einer Regressionsgeraden, welche unter der

Bedingung  $\text{Umsatz}(\text{SO}_2) = 0$  und daraus folgend der Bedingung  $\dot{V}_{\text{Eingang}} = \dot{V}_{\text{Ausgang}}$

aufgenommen wurde, den Umsatz ohne Volumenkontraktion  $U_x$ .\*

$$\frac{\text{Messwert}[a.u.] - \text{Blindwert}(Küvette)[a.u.]}{\text{Messwert}(0\% - \text{Umsatz})[a.u.] - \text{Blindwert}(Küvette)[a.u.]} = 1 - U_x$$

Da die Volumenkontraktion  $\Delta V$  proportional dem Umsatz  $U_{\text{real}}$  ist, lässt sich eine Korrelation zwischen  $U_{\text{real}}$  und  $U_x$  erstellen:

$$U_{\text{real}} = 1 - \frac{(1 - U_x)}{1 - \Delta V_{(\text{Faktor})} * U_x * \frac{\dot{V}_{0,\text{SO}_2}}{\dot{V}_{\text{Eingang}}}}$$

---

\* Unter den gewählten Versuchsbedingungen beträgt die maximale Abweichung zwischen  $U_{\text{real}}$  und  $U_x$  2,6% bei  $U_x = 50\%$ .

## 6.8 Grundlagen des kombinatorischen Rechnens

„Permutation nennt man eine Anordnung von n Elementen in einer bestimmten Reihenfolge.“

„Kombination nennt man eine Auswahl von k Elementen aus n Elementen ohne Beachtung der Reihenfolge. Man spricht von einer Kombination k-ter Klasse und unterscheidet zwischen Kombinationen ohne und mit Wiederholung.“

„Variation nennt man eine Auswahl von k Elementen aus n Elementen unter Beachtung der Reihenfolge.“ Man unterscheidet zwischen Variationen ohne und mit Wiederholung.<sup>[147]</sup>

Am Beispiel der Mischung der 63 in Tabelle 2 erwähnten Elemente sollen hier die grundlegenden Formeln zur Berechnung kombinatorischer Ansätze in ihren unterschiedlichen Darstellungsformen erinnert werden.

Würde man von den 63 aufgelisteten Elemente je ein binäres Mischoxid des Typs  $ABO_x$  bilden, so ergäben sich für  $n = 63$  nach dem Dreieckszahlensatz<sup>[147]</sup>

$$\sum_{x=1}^{n-1} 1 + 2 + 3 \dots + 61 + 62 = \binom{n}{2} = \frac{n!}{2!(n-2)!} = \frac{n(n-1)}{2 * 1} = 1953 \text{ Kombinationen.}$$

Für die ternären Mischungen des Typs  $ABCO_x$  ergäben sich schon

$$\sum_{x=1}^{n-2} \sum_{y=1}^x y = 1 + 3 + 6 \dots + 1830 + 1891 = \binom{n}{3} = \frac{n!}{3!(n-3)!} = \frac{n(n-1)(n-2)}{3 * 2 * 1} = 39711 \text{ Kombinationen.}$$

Bezieht man Schrittweiten in das System ein, um etwa Mischoxide des Typs  $A_{0,1}B_{0,6}C_{0,3}O_x$  zu erhalten, so kommt man zu der allgemeinen Formel

$$\binom{x+m-2}{x-1} = \frac{(x+m-2)!}{(x-1)!(m-1)!} \text{ mit der Inkrementweite } x \text{ und der Multiplizität } m \text{ der Mischung.}$$

Beispielsweise erhielte man, nach dieser Formel, mit einer Inkrementweite von 10% ( $x=11$ ) für ein ternäre Systeme jeweils 66 Kombinationen.<sup>[43]</sup>

Kombiniert man die obigen Formeln, so erhält man bei einer Schrittweite von 10%, für die 63 in Tabelle 2 erwähnten Elemente,  $46 \cdot 39711$  ternäre,  $9 \cdot 1953$  binäre und 63 ungemischte Oxide ( $\Sigma = 1.844.346$ ).

## 6.9 Auswertung der am 10-fach-Reaktor generierten Messdaten

Zur mit Excel<sup>®</sup> erfolgenden Auswertung der Katalysatortests müssen die Daten aus drei verschiedenen Geräten (UV-VIS-Spektrometer, Jumo-Regler, Massenflussmesser) synchronisiert und in eine aussagekräftige Form gebracht werden. Sofern unter Punkt 6.9 Daten als Beispiel herangezogen werden und diese nicht ausdrücklich anders deklariert sind, stammen diese aus Run Nr. 10 (05.05.2011). In diesem Abschnitt soll den LeserInnen nicht nur die komplexe selbstentwickelte Auswertung näher gebracht werden, sondern auch gezeigt werden, wie durch Verknüpfung der Einzeldatensätze zusätzliche Informationen und Evaluationen ermöglicht werden. Alle Geräte werden direkt hintereinander gestartet (Verzögerung etwa 5s) und messen in äquidistanten Abständen von 10s. Anfängliche Synchronisationsprobleme mit den Daten des Massenflussmessers traten nach Erhöhung der eingesetzten CPU-Leistung nicht mehr auf und wurden davor durch Stoppuhrzeitmessung parallel zur Datenaufnahme miteinbezogen.

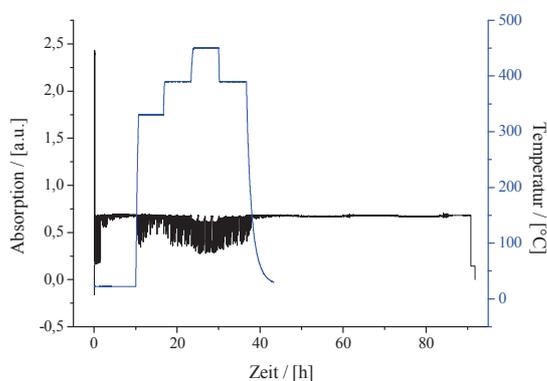


Abbildung 65: UV-Absorption bei 300,4nm als Funktion der Zeit während einer 10fach-Messung

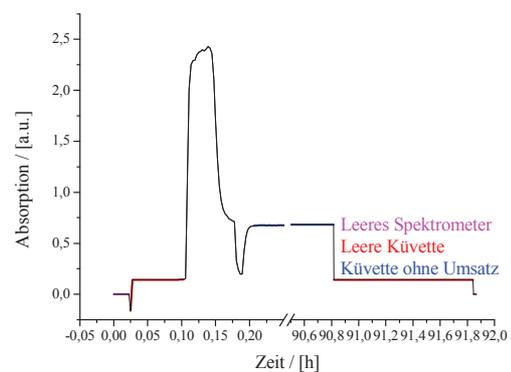


Abbildung 66: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 65

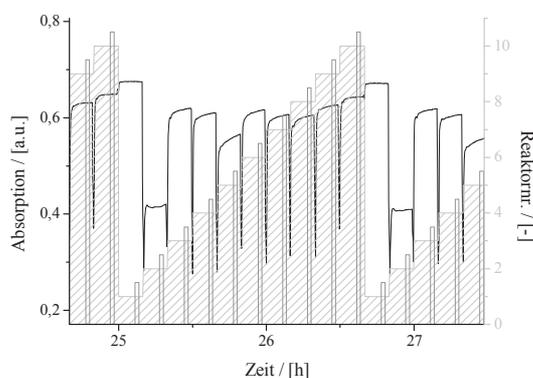


Abbildung 67: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 65 mit Markierung der Schaltzyklen

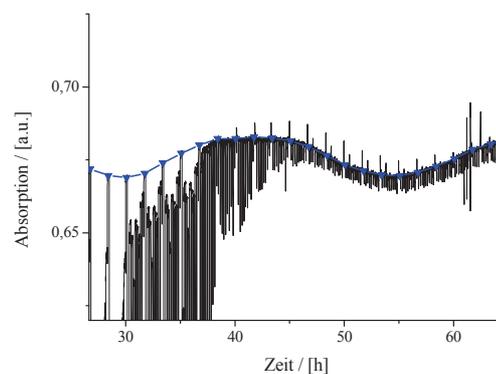


Abbildung 68: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 65 mit Markierung der Basislinie

**1) Daten des UV-Spektrometers:**

Abbildung 65 zeigt die zeitliche Änderung des zur Umsatzbestimmung verwendeten UV-Signals bei 300,4nm. Deutlich zu erkennen ist trotz der niedrigen Auflösung die Änderung des Umsatzes als Funktion der Temperatur. In Abbildung 66 sind höher aufgelöste Ausschnitte vom Beginn und vom Ende der in Abbildung 65 dargestellten Messung zu erkennen. Die mit der Bezeichnung „Leeres Spektrometer“ markierten Abschnitte werden genutzt um zu bestimmen, ob das Spektrometer selbst einer Drift unterworfen ist. Hierzu wird zu Beginn und Ende der Messung ohne Küvette gemessen um festzustellen, ob das Ergebnis vom Wert 0 abweicht. Ebenfalls zu Beginn und Ende der Messung wird der Wert „Leere Küvette“ bestimmt. Diese Blindwerte werden benötigt um auszusagen, welches Detektorsignal einem Umsatz von 100% zugeordnet werden kann. Um sie zu bestimmen, wird die Absorption der Küvette gemessen, während diese mit einem Strom von ca. 500-1000ml(N<sub>2</sub>)/min gespült wird. Der vor und nach der Messung aufgenommene Wert „Küvette ohne Umsatz“ wird benötigt um zu bestimmen, welcher Absorptionswert einem Umsatz von 0% zugeordnet werden kann. Zwischen den Messwerten für 0% und 100% Umsatz wird aus  $U_x$  mittels der in Abschnitt 6.7 beschriebenen Formeln unter Annahme direkter Proportionalität zwischen Detektorsignal und SO<sub>2</sub>-Konzentration (siehe. Abschnitt 2.1.2.3) der Umsatz  $U_{real}$  berechnet.

Auch Abbildung 67 ist eine Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 65. Mithilfe dieser Abbildung soll gezeigt werden, wie sich das Detektorsignal bei Umschalten der Reaktoren ändert. Zu jedem 10min währenden Messintervall gehören 60 Messwerte. Um durch das Umschalten bedingte Störeffekte nicht in die Auswertung mit einzubeziehen, werden hierzu nur die Mittelwerte der im Diagramm gesondert hervorgehobenen Messwerte 41-50 der einzelnen Intervalle herangezogen.

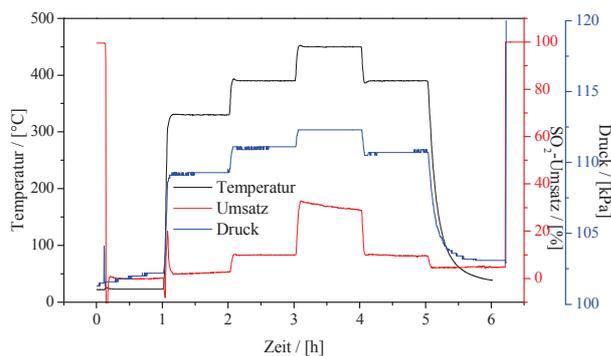
In Abbildung 68 ist die zeitliche Schwankung der Basislinie aus Abbildung 65 dargestellt. Eine nähere Erörterung dieses Phänomens findet sich in Abschnitt 2.1.2.4. Um diesen Effekt zu korrigieren, wird zwischen den einzelnen Punkten der Basislinie linear interpoliert und der so errechnete Wert vom ermittelten Funktionswert  $U_{real}$  subtrahiert.

**2) Daten des Jumoreglers:**

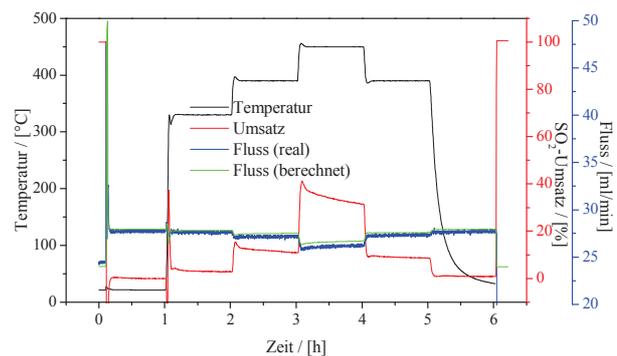
Das vom Jumoregler aufgezeichnete Temperaturprofil ist in Abbildung 65 zu sehen. Die Temperaturschwankung beträgt auf allen Messplateaus weniger als  $\sigma = \pm 0,14^\circ\text{C}$ .

### 3) Daten des Druck- Fluss- und Temperatursensors:

Je nach Fragestellung kann die Sensorik, bevor der Gasstrom den Reaktor durchströmt oder nachdem diese Reaktor und UV-Spektrometer durchströmt hat, in diesen geschaltet werden. Hierbei kann somit entweder der im Reaktor selbst herrschende Druck oder der Umgebungsdruck und der umsatzabhängige Massenfluss\* ermittelt werden. Siehe hierzu auch die beiden zur Veranschaulichung gewählten Beispiele Abbildung 69 und Abbildung 70.



**Abbildung 69: Messung des Drucks als Funktion der Zeit (Messdaten aus Messung 431 Tabelle 36)**



**Abbildung 70: Messung des Flusses als Funktion der Zeit (Messdaten aus Messung 336 Tabelle 36)**

Ferner liefert die Sensorik Daten über Raumdruck und Raumtemperatur und ihren Einfluss auf das Messsignal. Siehe hierzu auch Abbildung 19 in Abschnitt 2.1.2.4.

\* Bei der Berechnung ist zu beachten, dass der Konversionsfaktor von  $\text{SO}_2$  0,68 beträgt. Ein Massenstrom bestehend aus 2Nml  $\text{SO}_2$ /min und 25Nml Luft/min würde also als 28Nml/min detektiert werden.

## 6.10 Katalysatoren für die SO<sub>2</sub>-Oxidation

### 6.10.1 Synthetisierte Proben

Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.
1	CuNbTaO <sub>x</sub>	PS	21	46	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Lu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	91	Fe <sub>93</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
2	Fe <sub>98</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	47	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	92	Fe <sub>92</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
3	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	48	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mn <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	93	Fe <sub>91</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
4	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	49	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mn <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	94	Fe <sub>90</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
5	V <sub>98</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	50	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> MoD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	95	Fe <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
6	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	51	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	96	Fe <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
7	V <sub>98</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	52	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Nb <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	97	Fe <sub>70</sub> Mo <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
8	V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	53	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	98	Fe <sub>60</sub> Mo <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
9	V <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	54	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	99	Fe <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
10	V <sub>98</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	21	55	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	100	Fe <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
11	V <sub>98</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	Pa	21	56	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pd <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	101	Fe <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
12	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	Pa	21	57	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	102	Fe <sub>20</sub> Mo <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
13	V <sub>98</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	Pa	21	58	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	103	Fe <sub>10</sub> Mo <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
14	V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	Pa	21	59	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	104	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
15	V <sub>98</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	Pa	21	60	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	105	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	PS	26
16	V <sub>98</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	Pa	21	61	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	106	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
17	V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	Pa	21	62	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	107	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Al <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
18	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	63	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	108	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Au <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
19	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Al <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	64	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	109	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Au <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
20	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Au <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	65	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	110	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
21	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Au <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	66	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	111	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
22	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	67	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	112	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
23	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	68	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	113	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
24	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	69	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	114	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
25	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	70	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	115	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
26	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	71	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	116	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
27	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	72	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Te <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	117	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
28	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	73	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Te <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	118	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
29	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	74	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	119	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
30	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	75	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	120	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
31	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	76	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	121	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
32	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	77	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	122	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
33	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	78	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	123	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> FeD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
34	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	79	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	124	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
35	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> FeD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	80	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Zn <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	125	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
36	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	81	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	126	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
37	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	82	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	127	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
38	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	83	Fe <sub>99</sub> Mo <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	128	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
39	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	84	Fe <sub>98,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	129	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
40	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	85	Fe <sub>97,5</sub> Mo <sub>2,5</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	130	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
41	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	86	Fe <sub>97</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	131	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
42	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	87	Fe <sub>96,5</sub> Mo <sub>3,5</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	132	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
43	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	88	Fe <sub>96</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	133	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
44	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	89	Fe <sub>95</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	134	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Lu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33
45	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	90	Fe <sub>94</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>x</sub>	PS	26	135	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33

Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.
136	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mn <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	181	Fe <sub>92</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	226	Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
137	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mn <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	182	Fe <sub>91</sub> Nb <sub>9</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	227	Mo <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
138	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	183	Fe <sub>90</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	228	Ta <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
139	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	184	Fe <sub>85</sub> Nb <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	229	Ti <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
140	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nb <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	185	Fe <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	230	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
141	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nb <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	186	Fe <sub>70</sub> Nb <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	231	W <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
142	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	187	Fe <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	232	Zr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
143	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	188	Fe <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	233	Cr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
144	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	189	Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	234	Cu <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
145	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pd <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	190	Fe <sub>30</sub> Nb <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	235	Fe <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
146	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	191	Fe <sub>20</sub> Nb <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	236	Mn <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
147	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	192	Fe <sub>10</sub> Nb <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	237	Mo <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
148	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	193	Nb <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	238	Ta <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
149	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	194	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	239	Ti <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
150	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	195	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	240	V <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
151	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	196	Cu <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	241	W <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
152	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	197	Cu <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	242	Zr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
153	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	198	Cu <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	243	Cu <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
154	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	199	Cu <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	244	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
155	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	200	Cu <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	245	Mn <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
156	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	201	Cu <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	246	Mo <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
157	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	202	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	247	Ta <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
158	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	203	Cu <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	248	Ti <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
159	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	204	Cu <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	249	V <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
160	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	205	Cu <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	250	W <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
161	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Te <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	206	Cu <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	251	Zr <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
162	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Te <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	207	Cu <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	252	Fe <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
163	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	208	Cu <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	253	Mn <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
164	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	209	Bi <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	PS	36	254	Mo <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
165	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	210	Bi <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	255	Ta <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
166	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	211	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	256	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
167	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	212	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	257	V <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
168	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	213	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	258	W <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
169	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Zn <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	214	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	259	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
170	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	215	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	260	Mn <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
171	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	216	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	261	Mo <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
172	Fe <sub>99</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	217	Ta <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	262	Ta <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
173	Fe <sub>98,5</sub> Nb <sub>1,5</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	218	Ti <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	263	Ti <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
174	Fe <sub>97,5</sub> Nb <sub>2,5</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	219	V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	264	V <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
175	Fe <sub>97</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	220	W <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	265	W <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
176	Fe <sub>96,5</sub> Nb <sub>3,5</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	221	Zr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	266	Zr <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
177	Fe <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	222	Ce <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	267	Mo <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
178	Fe <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	223	Cr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	268	Ta <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
179	Fe <sub>94</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	224	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	269	Ti <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1
180	Fe <sub>93</sub> Nb <sub>7</sub> O <sub>x</sub>	PS	33	225	Fe <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	270	V <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1

Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.
271	W <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	316	Fe <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	361	B <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
272	Zr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	317	Fe <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	362	B <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
273	Ta <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	318	Fe <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	363	B <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
274	Ti <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	319	Fe <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	364	B <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
275	V <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	320	Fe <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	365	B <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
276	W <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	321	Fe <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	366	B <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
277	Zr <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	322	Fe <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	367	B <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
278	Ti <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	323	V <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	368	B <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
279	V <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	324	V <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	369	B <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
280	W <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	325	V <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	370	B <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
281	Zr <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	326	V <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	371	B <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
282	V <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	327	V <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	372	Sb <sub>50</sub> Se <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
283	W <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	328	V <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	373	Sb <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
284	Zr <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	329	V <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	374	Sb <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
285	W <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	330	V <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	375	Sb <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
286	Zr <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	331	V <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	376	Sb <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
287	Zr <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-1	332	V <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	377	Sb <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
288	Cu <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	333	V <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	378	Sb <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
289	Cu <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	334	V <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	379	Sb <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
290	Cu <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	335	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	380	Sb <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
291	Cu <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	336	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	381	Sb <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
292	Cu <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	337	V <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	382	Sb <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
293	Cu <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	338	V <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	383	Sb <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
294	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	339	V <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	384	Sb <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
295	Cu <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	340	V <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	385	Sb <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
296	Cu <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	341	V <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	386	Se <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
297	Cu <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	342	V <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	387	Se <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
298	Cu <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	343	V <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	388	Se <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
299	Cu <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	344	V <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	389	Se <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
300	Cu <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	345	V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	390	Se <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
301	Cu <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	346	V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	391	Se <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
302	Cu <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	347	V <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	392	Se <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
303	Fe <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	348	V <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	393	Se <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
304	Fe <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	349	V <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	394	Se <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
305	Fe <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	350	V <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	395	Se <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
306	Fe <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	351	V <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	396	Se <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
307	Fe <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	352	V <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	397	Se <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
308	Fe <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	353	B <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	398	Se <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
309	Fe <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	354	Sb <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	399	Sn <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
310	Fe <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	355	Se <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	400	Sn <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
311	Fe <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	356	Sn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	401	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
312	Fe <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	357	B <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	402	Sn <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
313	Fe <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	358	B <sub>50</sub> Se <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	403	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
314	Fe <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	359	B <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	404	Sn <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3
315	Fe <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-2	360	B <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	405	Sn <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3

Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.
406	Sn <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	451	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	496	12-2-c	WG	51
407	Sn <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	452	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	497	12-2-d	WG	51
408	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	453	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	498	12-2-e	WG	51
409	Sn <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	454	Cr <sub>55,1</sub> Sb <sub>44,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	499	12-2-f	WG	51
410	Sn <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-3	455	Cr <sub>48,8</sub> Sb <sub>51,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	500	12-2-g	WG	51
411	Cr <sub>100</sub> Sb <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	456	Cr <sub>41,7</sub> Sb <sub>58,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	501	12-2-h	WG	51
412	Cr <sub>98,2</sub> Sb <sub>1,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	457	Cr <sub>33,5</sub> Sb <sub>66,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	502	12-2-i	WG	51
413	Cr <sub>96,3</sub> Sb <sub>3,7</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	458	Cr <sub>24,1</sub> Sb <sub>75,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	503	12-2-j	WG	51
414	Cr <sub>94,2</sub> Sb <sub>5,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	459	Cr <sub>13,1</sub> Sb <sub>86,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	504	13-2	WG	51
415	Cr <sub>92,0</sub> Sb <sub>8,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	460	Cr <sub>0,0</sub> Sb <sub>100,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	505	14-2-Bi	WG	51
416	Cr <sub>89,6</sub> Sb <sub>10,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	461	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	506	17-2-Bi	WG	51
417	Cr <sub>87,0</sub> Sb <sub>13,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	462	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	507	18-2-Bi	WG	51
418	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	463	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	508	18-2-Bi-a	WG	51
419	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	464	V <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	509	18-2-Bi-b	WG	51
420	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	465	V <sub>90</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	510	18-2-Bi-c	WG	51
421	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	466	V <sub>98</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	511	19-2	WG	51
422	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	467	V <sub>98</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	512	20-2	WG	51
423	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	468	V <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	513	21-2-Bi	WG	51
424	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	469	V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	514	22-2-Bi	WG	51
425	Cr <sub>55,1</sub> Sb <sub>44,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	470	V <sub>98</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	47	515	23-2	WG	51
426	Cr <sub>48,8</sub> Sb <sub>51,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	471	01-1-Bi	WG	51	516	24-2-Bi	WG	51
427	Cr <sub>41,7</sub> Sb <sub>58,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	472	02-2-Bi	WG	51	517	25-2-Bi	WG	51
428	Cr <sub>33,5</sub> Sb <sub>66,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	473	03-3-Bi	WG	51	518	26-2-Bi	WG	51
429	Cr <sub>24,1</sub> Sb <sub>75,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	474	04-4-Bi	WG	51	519	27-2	WG	51
430	Cr <sub>13,1</sub> Sb <sub>86,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	475	05-5-Bi	WG	51	520	Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
431	Cr <sub>0,0</sub> Sb <sub>100,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-4	476	06-2-Bi	WG	51	521	Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
432	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 1	EG	40-5	477	07-2	WG	51	522	Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
433	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 2	EG	40-5	478	08-3-Bi	WG	51	523	Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
434	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 3	EG	40-5	479	09-2-Bi	WG	51	524	Sb <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
435	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 4	EG	40-5	480	10-2	WG	51	525	Sb <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
436	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 5	EG	40-5	481	11-2-Bi	WG	51	526	Sb <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
437	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 6	EG	40-5	482	11-2-Bi-a	WG	51	527	Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
438	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 7	EG	40-5	483	11-2-Bi-b	WG	51	528	Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
439	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 8	EG	40-5	484	11-2-Bi-c	WG	51	529	Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
440	Cr <sub>100</sub> Sb <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	485	11-2-Bi-d	WG	51	530	Sb <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
441	Cr <sub>98,2</sub> Sb <sub>1,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	486	11-2-Bi-e	WG	51	531	Sb <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
442	Cr <sub>96,3</sub> Sb <sub>3,7</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	487	11-2-Bi-f	WG	51	532	Sb <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
443	Cr <sub>94,2</sub> Sb <sub>5,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	488	11-2-Bi-g	WG	51	533	Sb <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
444	Cr <sub>92,0</sub> Sb <sub>8,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	489	11-2-Bi-h	WG	51	534	Si <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
445	Cr <sub>89,6</sub> Sb <sub>10,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	490	11-2-Bi-i	WG	51	535	Si <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
446	Cr <sub>87,0</sub> Sb <sub>13,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	491	11-2-Bi-j	WG	51	536	Si <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
447	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	492	11-2-Bi-k	WG	51	537	Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
448	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	493	12-2	WG	51	538	Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
449	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	494	12-2-a	WG	51	539	Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60
450	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	40-6	495	12-2-b	WG	51	540	Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60

Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.
541	Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	586	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Na <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	631	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
542	Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	587	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	632	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
543	Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	588	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	633	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
544	Si <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	589	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Rb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	634	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
545	V <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	590	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Rb <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	635	Cr <sub>55,1</sub> Sb <sub>44,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
546	V <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	591	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	636	Cr <sub>48,8</sub> Sb <sub>51,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
547	V <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	592	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Se <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	637	Cr <sub>41,7</sub> Sb <sub>58,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
548	V <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	593	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	638	Cr <sub>33,5</sub> Sb <sub>66,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
549	V <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	594	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	639	Cr <sub>24,1</sub> Sb <sub>75,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
550	V <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	595	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	640	Cr <sub>13,1</sub> Sb <sub>86,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
551	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	596	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> V <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	641	Cr <sub>0,0</sub> Sb <sub>100,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
552	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	597	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	642	Cr <sub>6,8</sub> Sb <sub>93,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
553	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	598	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Zn <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	643	Cr <sub>18,8</sub> Sb <sub>81,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
554	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	599	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	644	Cr <sub>29,0</sub> Sb <sub>71,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
555	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	600	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Zr <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	645	Cr <sub>37,8</sub> Sb <sub>62,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
556	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	601	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> <sup>-1</sup>	EG	61	646	Cr <sub>45,4</sub> Sb <sub>54,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
557	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	602	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> <sup>-2</sup>	EG	61	647	Cr <sub>52,0</sub> Sb <sub>48,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
558	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	603	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> <sup>-2-2</sup>	EG	61	648	Cr <sub>57,9</sub> Sb <sub>42,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
559	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	604	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> <sup>-2-2</sup>	EG	61	649	Cr <sub>63,2</sub> Sb <sub>36,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
560	V <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	60	605	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	650	Cr <sub>67,9</sub> Sb <sub>32,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
561	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	606	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	651	Cr <sub>72,1</sub> Sb <sub>27,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
562	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	607	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	652	Cr <sub>76,0</sub> Sb <sub>24,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
563	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	608	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	653	Cr <sub>79,5</sub> Sb <sub>20,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
564	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ca <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	609	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	654	Cr <sub>82,7</sub> Sb <sub>17,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
565	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	610	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	655	Cr <sub>85,6</sub> Sb <sub>14,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
566	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ce <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	611	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	656	Cr <sub>88,3</sub> Sb <sub>11,7</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
567	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Cs <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	612	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	657	Cr <sub>90,8</sub> Sb <sub>9,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
568	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Cs <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	613	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	658	Cr <sub>93,1</sub> Sb <sub>6,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
569	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	614	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	659	Cr <sub>95,2</sub> Sb <sub>4,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
570	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	615	Sn <sub>0</sub> Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	660	Cr <sub>97,2</sub> Sb <sub>2,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
571	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	616	Sn <sub>100</sub> Cr <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	661	Cr <sub>99,1</sub> Sb <sub>0,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2
572	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	617	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 2	EG	62-1	662	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> - 2	EG	62-2
573	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	618	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> - 2	EG	62-1	663	V <sub>85</sub> B <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	PS	63
574	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	619	Cr <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	664	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	PS	63
575	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> K <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	620	Cr <sub>74,1</sub> V <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-1	665	V <sub>95</sub> B <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	PS	63
576	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> K <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	621	Cr <sub>100</sub> Sb <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	666	V <sub>100</sub> B <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	PS	63
577	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	622	Cr <sub>98,2</sub> Sb <sub>1,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	667	V <sub>85</sub> B <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	Pa	63
578	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Li <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	623	Cr <sub>96,3</sub> Sb <sub>3,7</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	668	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	Pa	63
579	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	624	Cr <sub>94,2</sub> Sb <sub>5,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	669	V <sub>95</sub> B <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	Pa	63
580	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Mg <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	625	Cr <sub>92,0</sub> Sb <sub>8,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	670	V <sub>100</sub> B <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	Pa	63
581	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	626	Cr <sub>89,6</sub> Sb <sub>10,4</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	671	Sn <sub>0</sub> V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	63
582	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	627	Cr <sub>87,0</sub> Sb <sub>13,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	672	Sn <sub>5</sub> V <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	EG	63
583	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	628	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	673	Sn <sub>10</sub> V <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	EG	63
584	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	629	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	674	Sn <sub>15</sub> V <sub>85</sub> O <sub>x</sub>	EG	63
585	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	EG	61	630	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	62-2	675	Sn <sub>20</sub> V <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	EG	63

Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.	Nr.	Probe	Syn.	Lab.
676	Sn <sub>25</sub> V <sub>75</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	708	Sn <sub>0</sub> V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	740	Sn <sub>29,9</sub> Fe <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
677	Sn <sub>30</sub> V <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	709	Sn <sub>5</sub> V <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	741	Sn <sub>34,4</sub> Fe <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
678	Sn <sub>35</sub> V <sub>65</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	710	Sn <sub>10</sub> V <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	742	Sn <sub>39,4</sub> Fe <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
679	Sn <sub>40</sub> V <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	711	Sn <sub>15</sub> V <sub>85</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	743	Sn <sub>44,9</sub> Fe <sub>55,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
680	Sn <sub>45</sub> V <sub>55</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	712	Sn <sub>20</sub> V <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	744	Sn <sub>51,2</sub> Fe <sub>48,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
681	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	713	Sn <sub>25</sub> V <sub>75</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	745	Sn <sub>58,3</sub> Fe <sub>41,7</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
682	Sn <sub>55</sub> V <sub>45</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	714	Sn <sub>30</sub> V <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	746	Sn <sub>66,5</sub> Fe <sub>33,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
683	Sn <sub>60</sub> V <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	715	Sn <sub>35</sub> V <sub>65</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	747	Sn <sub>75,9</sub> Fe <sub>24,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
684	Sn <sub>65</sub> V <sub>35</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	716	Sn <sub>40</sub> V <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	748	Sn <sub>86,9</sub> Fe <sub>13,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
685	Sn <sub>70</sub> V <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	717	Sn <sub>45</sub> V <sub>55</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	749	Sn <sub>0</sub> Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
686	Sn <sub>75</sub> V <sub>25</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	718	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	750	Sn <sub>1,8</sub> Cr <sub>98,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
687	Sn <sub>80</sub> V <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	719	Sn <sub>55</sub> V <sub>45</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	751	Sn <sub>3,7</sub> Cr <sub>96,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
688	Sn <sub>85</sub> V <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	720	Sn <sub>60</sub> V <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	752	Sn <sub>5,8</sub> Cr <sub>94,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
689	Sn <sub>90</sub> V <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	721	Sn <sub>65</sub> V <sub>35</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	753	Sn <sub>8,0</sub> Cr <sub>92,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
690	Sn <sub>95</sub> V <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	722	Sn <sub>70</sub> V <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	754	Sn <sub>10,4</sub> Cr <sub>89,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
691	Sn <sub>100</sub> V <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	723	Sn <sub>75</sub> V <sub>25</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	755	Sn <sub>13,0</sub> Cr <sub>87,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
692	Sn <sub>0</sub> Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	724	Sn <sub>80</sub> V <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	756	Sn <sub>15,8</sub> Cr <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
693	Sn <sub>15,8</sub> Cr <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	725	Sn <sub>85</sub> V <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	757	Sn <sub>18,9</sub> Cr <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
694	Sn <sub>18,9</sub> Cr <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	726	Sn <sub>90</sub> V <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	758	Sn <sub>22,2</sub> Cr <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
695	Sn <sub>22,2</sub> Cr <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	727	Sn <sub>95</sub> V <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	759	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
696	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	728	Sn <sub>100</sub> V <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	760	Sn <sub>29,9</sub> Cr <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
697	Sn <sub>29,9</sub> Cr <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	729	Sn <sub>0</sub> Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	761	Sn <sub>34,4</sub> Cr <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
698	Sn <sub>34,4</sub> Cr <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	730	Sn <sub>1,8</sub> Fe <sub>98,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	762	Sn <sub>39,4</sub> Cr <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
699	Sn <sub>39,4</sub> Cr <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	731	Sn <sub>3,7</sub> Fe <sub>96,3</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	763	Sn <sub>44,9</sub> Cr <sub>55,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
700	Sn <sub>0</sub> Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	732	Sn <sub>5,8</sub> Fe <sub>94,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	764	Sn <sub>51,2</sub> Cr <sub>48,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
701	Sn <sub>15,8</sub> Fe <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	733	Sn <sub>8,0</sub> Fe <sub>92,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	765	Sn <sub>58,3</sub> Cr <sub>41,7</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
702	Sn <sub>18,9</sub> Fe <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	734	Sn <sub>10,4</sub> Fe <sub>89,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	766	Sn <sub>66,5</sub> Cr <sub>33,5</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
703	Sn <sub>22,2</sub> Fe <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	735	Sn <sub>13,0</sub> Fe <sub>87,0</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	767	Sn <sub>75,9</sub> Cr <sub>24,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
704	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	736	Sn <sub>15,8</sub> Fe <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	768	Sn <sub>86,9</sub> Cr <sub>13,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64
705	Sn <sub>29,9</sub> Fe <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	737	Sn <sub>18,9</sub> Fe <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	769	5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
706	Sn <sub>34,4</sub> Fe <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	738	Sn <sub>22,2</sub> Fe <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	EG	64	770	SiO <sub>2</sub>	-	-
707	Sn <sub>39,4</sub> Fe <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	EG	63	739	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	EG	64				

**Tabelle 35: Zusammenfassung der über die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Methoden synthetisierten Proben**

Legende: Die Proben sind durchlaufend von 1-770 nummeriert. Auf diese Nummerierung wird auch in Tabelle 36 nochmals zurückgegriffen, da teils Proben gleicher Zusammensetzung mehrfach synthetisiert und vermessen wurden, welche nur durch ihre Nr. zu unterscheiden sind. In der Spalte Syn. ist die Syntheseroute angegeben (EG – Ethylenglykolroute; PS – Propionsäureroute; WG – Wasserglassynthese; Pa – Synthese nach Paul et al.<sup>[132]</sup>). In der Spalte Lab. ist angegeben, unter welchem Punkt des Laborbuchs die experimentelle Durchführung zu finden ist.

## 6.10.2 Konventionell vermessene Katalysatoren

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
001a	V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	100,0	0,0	-1,4	4,4	14,9	5,0	-3,5	100,2
001b	V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	100,0	0,0	2,9	9,8	20,9	9,9	1,7	100,2
002	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	3	100,0	0,0	3,4	3,1	4,4	1,0	0,0	99,8
003	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	133	100,0	0,0	0,1	-2,0	-2,7	-4,8	-5,4	99,4
004	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	3	100,0	0,0	2,2	2,3	4,9	2,1	1,2	100,0
05	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	170	100,0	0,0	2,9	4,9	4,0	0,1	-1,7	99,7
006	Fe <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	185	100,0	0,0	2,5	4,5	6,3	2,7	1,1	100,7
007	Fe <sub>85</sub> Nb <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	184	100,0	0,0	2,0	3,9	5,5	1,1	-1,0	99,6
014	-	-	100,0	0,0	-	-	-	-	-	-
015	-	-	100,0	0,0	0,0	0,2	0,8	0,7	0,7	100,4
019	CuNbTaO <sub>x</sub>	1	100,0	0,0	0,8	1,3	2,2	1,8	1,6	99,7
024	Fe <sub>98</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	2	100,0	0,0	0,0	3,6	14,6	3,1	-0,7	100,3
025	V <sub>98</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	5	100,0	0,0	0,4	4,2	12,4	4,1	0,8	102,3
026	V <sub>98</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	100,0	0,0	1,0	2,8	9,2	3,2	1,9	100,6
027	V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	100,0	0,0	0,2	2,1	6,5	1,8	-0,1	100,7
028	V <sub>98</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	-	100,0	0,0	0,7	2,0	4,7	1,5	0,8	101,2
029	V <sub>98</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	100,0	0,0	0,0	0,7	4,0	0,9	0,3	100,5
030a	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	100,0	0,0	2,7	18,8	40,7	12,8	-0,2	100,3
030b	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	12	100,0	0,0	0,0	0,2	1,2	0,2	-0,4	100,3
031	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	4	100,0	0,0	1,4	2,9	3,5	1,1	0,5	100,2
032	V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	17	100,0	0,0	0,1	1,5	6,3	1,1	-0,7	-
033	V <sub>90</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	-	100,0	0,0	0,4	2,8	8,2	2,8	0,8	100,3
034	V <sub>90</sub> Ga <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	-	100,0	0,0	-0,8	-0,2	2,2	-0,2	-1,1	100,2
035	V <sub>98</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	-	100,0	0,0	0,4	1,5	4,8	1,7	0,9	100,2
036a	Bi <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	210	100,0	0,0	-0,5	-0,7	-0,8	-0,8	99,8	91,9
036b	Bi <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	210	100,0	0,0	0,3	0,8	1,2	1,3	1,6	100,2
037	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	211	100,0	0,0	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	100,1
038a	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	212	100,0	0,0	0,3	1,3	3,9	1,0	-0,1	100,5
038b	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	212	100,0	0,0	0,3	1,1	3,7	1,2	0,4	100,2
039	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	213	100,0	0,0	1,3	1,6	3,3	0,5	-0,4	100,0
040	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	214	100,0	0,0	1,9	4,9	4,7	1,1	-0,7	100,0
041	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	215	100,0	0,0	2,0	0,6	0,4	0,1	0,0	100,2
042	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	216	100,0	0,0	-0,2	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1	99,9
043	Ta <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	217	100,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5	100,2
044	Ti <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	218	100,0	0,0	0,2	0,5	0,6	0,6	0,6	100,1
045	V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	219	100,0	0,0	0,1	1,5	6,3	1,2	-0,6	100,1
046	W <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	220	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	100,0
047	Zr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	221	100,0	0,0	-0,2	-0,4	-0,5	-0,5	-0,7	100,2
048	Ce <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	222	100,0	0,0	0,2	0,4	0,6	0,2	0,2	100,1
049	Cr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	223	100,0	0,0	0,7	1,5	2,0	1,8	1,6	100,3
050	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	224	100,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,6	100,0
051	Fe <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	225	100,0	0,0	0,1	0,6	0,8	0,5	0,6	100,1
052	Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	226	100,0	0,0	-0,2	0,1	0,1	-0,1	-0,2	100,3
053	Mo <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	227	100,0	0,0	0,2	0,5	0,8	0,6	0,2	100,2
054	Ta <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	228	100,0	0,0	0,1	0,1	0,4	0,3	0,4	100,2
055	Ti <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	229	100,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,4	0,7	100,1
056	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	230	100,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,2	-0,2	100,1
057	W <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	231	100,0	0,0	0,1	0,3	0,6	0,5	0,1	100,1
058	Zr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	232	100,0	0,0	0,0	-0,1	0,1	-0,1	-0,2	100,3
059	Cr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	233	100,0	0,0	2,0	3,1	4,1	3,8	3,8	100,2
060	Cu <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	234	100,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	-0,2	100,3
061	Fe <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	235	100,0	0,0	0,5	1,1	2,3	0,8	0,0	100,1
062	Mn <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	236	100,0	0,0	0,2	-1,1	-1,3	-1,8	-2,1	100,2

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
063	Mo <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	237	100,0	0,0	0,2	0,4	1,0	0,6	0,7	100,4
064	Ta <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	238	100,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	-0,2	100,2
065	Ti <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	239	100,0	0,0	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	100,3
066	V <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	240	100,0	0,0	0,2	1,1	4,7	0,6	-0,7	100,3
067	W <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	241	100,0	0,0	-0,1	0,2	0,6	0,5	0,7	100,1
068	Zr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	242	100,0	0,0	-0,1	0,0	0,2	-0,2	-0,1	100,2
069	Cu <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	243	100,0	0,0	1,2	1,9	2,6	1,2	1,0	100,3
070	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	244	100,0	0,0	1,6	4,7	7,9	1,9	-0,8	100,1
071	Mn <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	245	100,0	0,0	1,5	2,6	7,5	2,1	0,8	100,3
072	Mo <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	246	100,0	0,0	-0,3	-0,3	-0,3	-0,4	-0,3	100,3
073	Ta <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	247	100,0	0,0	0,5	2,1	7,6	2,0	1,1	100,1
074	Ti <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	248	100,0	0,0	0,3	1,9	5,8	0,6	-0,6	100,0
075	V <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	249	100,0	0,0	0,0	0,4	1,4	0,2	-0,1	100,9
076	W <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	250	100,0	0,0	-0,2	-0,1	0,2	-0,1	0,0	100,0
077	Zr <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	251	100,0	0,0	1,1	2,8	7,2	1,3	-0,1	100,1
078	Fe <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	252	100,0	0,0	1,1	2,2	3,5	1,3	1,0	100,3
079	Mn <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	253	100,0	0,0	1,2	1,4	1,8	0,2	-0,4	100,3
080	Mo <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	254	100,0	0,0	0,0	0,2	0,5	0,1	0,0	100,4
081	Ta <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	255	100,0	0,0	0,3	0,3	1,1	0,0	-0,3	100,1
082	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	256	100,0	0,0	0,3	1,9	5,8	0,6	-0,6	100,0
083	V <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	257	100,0	0,0	0,0	0,4	1,4	0,2	-0,1	100,9
084	W <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	258	100,0	0,0	-	>1	-	-	-	-
085	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	259	100,0	0,0	1,4	1,7	2,5	0,9	0,5	100,4
086	Mn <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	260	100,0	0,0	0,9	1,0	1,6	-0,3	-0,8	100,1
087	Mo <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	261	100,0	0,0	0,0	0,1	1,1	0,3	0,3	100,3
088	Ta <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	262	100,0	0,0	1,2	2,7	3,8	1,8	1,2	100,3
089	Ti <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	263	100,0	0,0	1,7	4,6	8,1	3,1	1,1	100,2
090	V <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	264	100,0	0,0	1,6	5,4	10,5	2,8	0,4	100,4
091	W <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	265	100,0	0,0	0,1	1,2	3,1	0,2	-0,8	100,1
092	Zr <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	266	100,0	0,0	1,8	5,1	11,1	3,1	-0,3	100,3
093	Mo <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	267	100,0	0,0	-1,1	0,0	0,8	1,3	1,9	100,6
094	Ta <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	268	100,0	0,0	0,2	0,3	0,4	-0,3	-0,6	100,4
095	Ti <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	269	100,0	0,0	0,0	-0,1	0,7	1,4	2,4	100,1
096	V <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	270	100,0	0,0	1,2	2,4	3,1	0,5	0,4	100,1
097	W <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	271	100,0	0,0	0,3	0,6	0,8	0,5	0,2	101,0
098	Zr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	272	100,0	0,0	0,2	0,4	0,9	0,7	0,8	100,4
099	Ta <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	273	100,0	0,0	0,1	0,3	0,6	0,5	0,4	99,7
100	Ti <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	274	100,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	102,5
101	V <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	275	100,0	0,0	1,0	2,3	5,9	4,0	4,4	100,7
102	W <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	276	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
103	Zr <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	277	100,0	0,0	0,6	1,3	1,8	1,4	1,4	100,0
104	Ti <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	278	100,0	0,0	0,2	1,4	1,7	2,5	3,3	103,2
105	V <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	279	100,0	0,0	0,1	1,1	2,3	1,2	0,2	100,3
106	W <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	280	100,0	0,0	0,6	1,8	2,8	4,3	4,9	106,2
107	Zr <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	281	100,0	0,0	0,7	0,2	0,0	-0,3	-0,4	100,5
108	V <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	282	100,0	0,0	1,0	4,3	13,6	5,3	3,3	100,3
109	W <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	283	100,0	0,0	0,2	1,4	2,4	3,1	3,8	102,8
110	Zr <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	284	100,0	0,0	0,1	0,5	1,0	1,1	1,2	100,4
111	W <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	285	100,0	0,0	0,3	2,3	6,4	3,9	4,4	101,0
112	Zr <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	286	100,0	0,0	1,9	3,0	3,4	3,6	4,0	105,4
113	Zr <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	287	100,0	0,0	0,4	0,0	0,2	0,9	1,0	100,4
126	V <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	347	100,0	0,0	0,4	2,6	7,6	1,4	-1,1	99,9
127	V <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	349	100,0	0,0	1,4	4,7	12,3	5,2	3,4	100,5
139	Fe <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	318	100,0	0,0	1,8	3,7	4,2	2,8	2,1	100,5
146	Cu <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	295	100,0	0,0	0,2	0,9	1,2	0,5	-0,2	100,1
151	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	294	100,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,6	100,0
158	Cu <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	302	100,0	0,0	7,2	4,9	2,7	0,1	-1,0	102,2

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
159	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	462	100,0	0,1	1,7	2,0	4,0	1,1	-0,1	99,7
160	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	461	100,0	0,1	2,5	1,0	1,9	0,2	-0,1	99,7
161	V <sub>98</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	470	100,0	0,1	0,0	1,0	2,7	0,7	-0,1	99,7
162	V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	469	100,0	0,1	0,3	2,0	4,3	1,4	-0,1	99,7
163	V <sub>98</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	467	100,0	0,1	0,3	1,6	4,2	1,4	-0,1	99,7
164	V <sub>98</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	466	100,0	0,2	0,1	1,1	2,3	0,8	-0,1	99,7
165	V <sub>90</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	465	100,0	0,1	0,0	0,7	2,5	0,6	-0,1	99,7
166	V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	463	100,0	0,1	0,2	1,5	3,2	1,0	-0,1	99,7
167	V <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	464	100,0	0,0	-0,2	0,8	3,5	1,1	-0,1	101,5
168	V <sub>98</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	468	100,0	0,0	-0,1	0,2	0,3	0,1	-0,1	101,5
169a	V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	463	100,0	0,0	2,6	11,1	19,1	5,8	1,4	100,2
169b	V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	463	100,0	0,0	0,9	2,0	3,8	2,3	0,9	100,3
170	01-1-Bi	471	100,0	0,0	1,0	2,8	11,7	3,1	2,0	100,2
171a	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,5	7,5	55,5	8,3	-0,3	100,2
171b	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,4	6,9	48,3	7,6	0,3	100,2
172a	03-3-Bi	473	100,0	0,0	0,4	1,8	9,0	1,7	0,9	100,1
172b	03-3-Bi	473	100,0	0,0	0,0	0,6	7,0	1,0	0,2	100,0
173	04-4-Bi	474	100,0	0,0	-0,1	0,7	4,5	1,1	0,5	100,3
174	05-5-Bi	475	100,0	0,0	0,2	1,1	7,4	0,5	-0,6	100,1
175	Jol-A-01	-	100,0	0,0	0,4	5,4	52,0	9,9	-0,6	100,4
176	Jol-A-02	-	100,0	0,0	0,9	9,9	57,9	18,1	0,3	100,3
177	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,7	7,0	48,1	7,9	0,5	100,1
178	06-2-Bi	476	100,0	0,0	-0,2	5,3	25,3	4,7	-1,4	100,1
179	07-2	477	100,0	0,0	-0,2	5,6	24,9	5,5	-1,8	100,0
180	08-3-Bi	478	100,0	0,0	0,5	7,4	38,7	8,1	0,1	100,4
181	09-2-Bi	479	100,0	0,0	0,3	4,6	19,3	4,1	-0,8	100,2
182	10-2	480	100,0	0,0	0,5	6,1	23,9	6,5	0,4	100,2
183	11-2-Bi	481	100,0	0,0	0,4	5,2	24,4	5,0	-0,4	100,2
184	11-2-Bi-a	482	100,0	0,0	0,2	4,5	22,2	4,4	-1,2	100,1
185	11-2-Bi-b	483	100,0	0,0	0,4	5,1	24,7	5,5	0,2	100,1
186	11-2-Bi-c	484	100,0	0,0	0,8	7,5	29,1	7,9	0,3	100,1
187	11-2-Bi-d	485	100,0	0,0	0,5	5,3	24,9	5,4	-0,1	100,2
188	11-2-Bi-e	486	100,0	0,0	0,5	4,9	21,7	5,0	0,0	100,3
189	11-2-Bi-f	487	100,0	0,0	0,4	5,3	22,1	5,5	-0,1	100,2
190	11-2-Bi-g	488	100,0	0,0	1,2	7,4	30,0	9,0	3,0	100,3
191	11-2-Bi-h	489	100,0	0,0	0,7	6,1	24,8	6,8	1,0	100,3
192	11-2-Bi-i	490	100,0	0,0	0,7	5,5	25,3	5,2	-0,5	-
193	11-2-Bi-j	491	100,0	0,0	-0,7	4,1	24,6	3,8	-2,9	100,7
194	11-2-Bi-k	492	100,0	0,0	0,9	6,3	25,8	7,7	2,8	101,5
195	12-2	493	100,0	0,0	1,1	5,8	22,2	5,9	1,2	102,1
196	13-2	504	100,0	0,0	0,0	4,6	15,1	4,8	1,2	102,6
197	12-2-a	494	94,2	0,0	0,5	4,1	16,7	4,0	0,5	100,0
198	12-2-b	495	94,2	0,0	-1,9	2,5	16,3	3,2	0,0	100,0
199	12-2-c	496	100,0	0,0	-2,2	2,1	14,3	2,8	0,0	100,0
200	12-2-d	497	100,0	0,0	-0,1	6,2	23,2	6,0	-0,1	100,1
201	12-2-e	498	100,0	0,0	1,2	4,4	16,6	5,3	2,9	100,0
202	12-2-f	499	100,0	0,0	-0,1	4,7	19,7	5,6	1,5	101,1
203	12-2-g	500	100,0	0,0	0,3	3,7	18,1	3,5	-1,0	102,0
204	12-2-h	501	100,0	0,0	0,0	4,1	19,4	3,8	-0,8	102,2
205	12-2-h	501	100,0	0,0	-0,2	4,1	17,2	4,5	2,0	101,4
206	12-2-i	502	100,0	0,0	0,2	4,0	18,2	5,0	1,5	102,1
207	12-2-j	503	100,0	0,0	0,1	3,1	14,8	3,3	0,5	100,4
208	B <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	353	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
209	Sb <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	354	100,0	0,0	-0,2	-0,5	-2,0	-2,5	-3,2	98,3
210	Se <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	355	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
211	Sn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	356	100,0	0,0	-0,1	0,0	0,5	0,5	0,9	100,5
212	B <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	360	100,0	0,0	0,3	0,9	1,5	1,8	2,4	100,4
213	B <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	361	100,0	0,0	0,5	0,7	1,0	0,8	0,7	100,2
214	B <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	362	100,0	0,0	1,1	1,2	3,5	1,0	0,6	100,3
215	B <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	363	100,0	0,0	4,2	0,7	1,2	0,8	0,9	100,5
216	B <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	364	100,0	0,0	1,6	2,3	4,0	1,2	0,1	100,6
217	B <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	365	100,0	0,0	0,3	0,7	1,3	1,7	1,8	100,7

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
218	B <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	366	100,0	0,0	0,4	0,4	0,2	0,0	-0,1	100,4
219	B <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	357	100,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,6	100,2
220	B <sub>50</sub> Se <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	358	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
221	B <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	359	100,0	16,4	-1,2	-1,0	-0,5	-0,7	0,0	101,0
222	B <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	367	100,0	0,0	-0,3	-0,3	-0,5	-0,4	-0,4	100,1
223	B <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	368	100,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,4	0,5	100,2
224	B <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	369	100,0	0,0	0,3	1,0	3,4	1,3	1,1	100,6
225	Ti <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	274	100,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	102,5
226	B <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	371	100,0	0,0	-0,3	-0,5	-0,5	-0,4	-0,4	100,5
227	Sb <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	374	100,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	100,0
228	Sb <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	375	100,0	0,0	0,8	1,3	2,0	2,1	2,4	100,8
229a	Sb <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	376	100,0	0,0	1,4	6,9	21,5	5,1	0,1	101,2
229b	Sb <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	376	100,0	0,0	0,5	3,6	16,1	4,0	0,3	100,8
230	Sb <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	377	100,0	0,0	0,1	0,1	0,8	0,4	0,4	100,7
231	Sb <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	378	100,0	0,0	0,9	3,4	7,5	2,7	0,5	100,6
232	Sb <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	379	100,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,2	-1,3	-1,7	100,9
233	Sb <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	380	100,0	0,0	0,1	0,2	0,6	0,9	0,6	100,6
234	Sb <sub>50</sub> Se <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	372	100,0	0,0	0,6	1,0	1,2	1,5	1,8	101,6
235	Sb <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	373	100,0	0,0	-0,4	-0,7	-0,6	-0,4	-0,4	100,2
236	Sb <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	381	100,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,6	0,8	100,5
237	Sb <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	382	100,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,6	0,6	100,4
238	Sb <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	383	100,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,2	0,4	100,3
239	Sb <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	385	100,0	0,0	-0,3	-0,1	-0,4	-0,5	-0,3	99,9
240	Se <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	387	100,0	0,0	-0,3	-0,3	-0,2	-0,2	-0,2	100,1
241	Se <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	388	100,0	0,0	0,2	0,1	0,1	-0,1	-0,1	100,4
242	Se <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	389	100,0	0,0	1,4	1,6	2,7	2,3	2,4	100,2
243	Se <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	390	100,0	0,0	1,4	1,6	2,7	2,3	2,4	100,2
244	Se <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	391	100,0	0,0	0,9	1,3	3,6	0,5	-0,6	100,7
245	Se <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	392	100,0	0,0	0,2	1,7	2,5	1,2	1,0	100,7
246	Se <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	393	100,0	0,0	0,2	0,2	0,0	-0,6	-0,8	100,2
247	Se <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	386	100,0	0,0	0,2	0,5	0,9	0,8	1,7	101,1
248	Se <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	394	100,0	0,0	0,2	0,3	0,2	-0,3	-0,9	101,0
249	Se <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	395	100,0	0,0	0,3	0,7	1,3	1,4	2,0	100,6
250	Se <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	396	100,0	0,0	0,2	0,8	3,3	0,6	0,5	100,3
251	Se <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	398	100,0	0,0	0,4	0,5	0,7	0,2	0,2	100,5
252	Sn <sub>29,5</sub> Bi <sub>70,5</sub> O <sub>x</sub>	399	100,0	0,0	0,2	0,2	0,4	0,1	0,2	26,5
253	Sn <sub>27,7</sub> Ce <sub>72,3</sub> O <sub>x</sub>	400	121,7	0,0	-0,4	-0,6	-0,2	-0,7	-0,5	100,0
254	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	401	121,3	0,0	2,1	6,7	22,6	5,4	0,6	100,0
255	Sn <sub>34,7</sub> Cu <sub>65,3</sub> O <sub>x</sub>	402	100,0	0,0	0,6	1,2	4,2	1,4	0,2	100,4
256	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	403	100,0	0,0	2,9	9,0	18,7	6,8	0,3	100,6
257	Sn <sub>30,6</sub> Mn <sub>69,4</sub> O <sub>x</sub>	404	100,0	0,0	0,1	-0,2	-0,1	-0,1	-0,2	100,3
258	Sn <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	405	100,0	0,0	-0,4	-0,3	0,5	0,2	0,4	100,5
259	Sn <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	406	100,0	0,0	0,8	1,2	1,5	1,6	2,1	100,8
260	Sn <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	407	100,0	0,0	0,0	0,4	0,7	0,6	0,8	100,3
261	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	408	100,0	0,0	1,4	5,3	16,7	5,3	0,8	100,5
262	Sn <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	410	100,0	0,0	-0,2	-0,4	-0,4	-0,4	-0,2	100,2
263	14-2-Bi	505	120,3	0,0	0,3	3,3	16,1	3,5	0,3	100,0
264	12-2	493	98,6	-1,7	-0,4	0,6	3,3	0,5	0,0	100,0
265	12-2-d	497	100,0	0,0	0,4	4,6	19,9	4,5	-0,1	101,5
266	02-2-Bi	472	122,0	0,0	0,5	3,9	38,9	5,1	0,7	100,0
267	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	421	100,0	0,0	0,2	1,7	2,5	1,2	1,0	100,7
269	Cr <sub>96,3</sub> Sb <sub>3,7</sub> O <sub>x</sub>	413	100,0	0,0	0,4	1,7	4,0	1,2	0,4	100,4
276	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	420	100,0	0,0	0,3	1,7	5,1	1,3	0,4	100,3
277	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	421	100,0	0,0	0,7	3,3	9,9	2,4	0,1	100,2
278	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	422	100,0	0,0	0,4	1,8	5,4	1,3	0,3	100,7
285	Cr <sub>24,1</sub> Sb <sub>75,9</sub> O <sub>x</sub>	429	100,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1	100,6
288	Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	520	100,0	0,0	-0,5	-0,7	-0,6	-0,8	-1,0	100,2
289	Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	521	100,0	0,0	1,7	1,5	1,2	0,5	0,7	100,5

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
290	Sb <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	524	100,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5	100,4
291	Si <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	534	100,0	0,0	0,2	0,5	0,7	0,7	1,0	100,4
292	V <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	545	100,0	0,0	1,0	1,4	2,1	1,9	1,8	100,7
293	Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	522	100,0	0,0	0,4	1,2	2,5	0,5	0,1	100,5
294	Sb <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	525	100,0	0,0	-0,2	-0,3	-0,3	-0,6	-0,7	100,3
295	Si <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	535	100,0	0,0	0,3	0,9	2,1	1,1	1,0	100,5
296	V <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	546	100,0	0,0	0,2	1,0	2,3	1,2	0,7	100,4
297	Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	527	100,0	0,0	-0,6	-0,7	-0,2	-1,3	-1,5	99,6
298	Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	537	100,0	0,0	0,3	1,3	3,0	1,0	0,4	100,3
299	V <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	548	100,0	0,0	0,3	1,0	2,4	-0,1	-0,5	101,1
300	Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	540	100,0	0,0	-0,2	0,0	0,2	0,5	0,6	101,1
301	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	551	100,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	99,1
302	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Bi <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	555	100,0	0,0	0,0	0,1	0,6	0,1	0,0	99,1
303	Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	523	100,0	0,1	0,2	0,1	0,6	0,0	0,0	99,1
304	Sb <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	526	100,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	99,1
305	Si <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	536	100,0	0,1	0,1	0,2	0,9	0,1	0,0	99,1
306	V <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	547	100,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	99,1
307	Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	528	100,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	99,1
308	Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	538	100,0	0,1	0,3	0,1	2,4	0,6	0,0	99,1
309	V <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	549	100,0	0,0	0,2	1,0	3,0	0,5	0,0	99,9
310	Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	541	100,0	0,1	0,1	-0,1	0,1	-0,1	-0,1	99,9
311	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	552	100,0	0,0	0,1	0,0	1,1	0,1	0,0	99,9
312	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	556	100,0	0,0	0,3	0,5	0,9	0,1	0,0	99,9
313	Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	529	100,0	0,1	0,4	0,5	1,6	0,3	0,0	99,9
314	Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	539	100,0	0,3	0,9	1,3	3,5	0,6	0,1	99,9
315	V <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	550	100,0	0,0	0,1	0,1	1,3	0,2	0,0	99,9
316	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Ce <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	556	100,0	0,3	0,2	0,2	1,1	0,1	0,0	99,9
317	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	553	100,0	0,0	-0,1	0,0	1,1	0,2	0,1	98,9
318	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Cr <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	557	100,0	-0,1	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1	98,9
319	Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	543	100,0	-0,1	0,4	1,9	5,4	1,3	0,1	98,9
320	V <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	554	100,0	-0,2	-0,4	0,1	2,8	0,3	0,0	98,9
321	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Fe <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	558	100,0	0,0	0,1	1,8	10,9	1,6	0,1	98,9
322	V <sub>33</sub> Si <sub>33</sub> Sb <sub>33</sub> O <sub>x</sub>	559	100,0	-0,2	-0,4	0,3	3,0	0,5	0,0	98,9
323	Sb <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	530	100,0	-0,4	-0,5	-0,6	-0,7	-0,4	-0,2	98,9
324	Sb <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	531	100,0	-0,1	-0,3	-0,3	-0,2	-0,2	0,0	98,9
325	Sb <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	532	121,2	0,0	0,6	1,2	2,5	0,4	0,1	75,8
326	Sb <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	533	100,0	0,0	0,0	-0,6	0,4	0,0	-0,1	100,0
327	Si <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	544	100,0	0,1	0,0	-0,5	-0,3	-0,2	-0,1	100,0
328	V <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	560	100,0	0,0	0,0	-0,2	0,4	0,0	0,0	100,0
329	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 1	432	100,0	0,0	1,7	7,5	22,0	5,8	0,1	100,3
330	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 2	433	100,0	0,0	2,0	8,4	25,2	6,6	0,4	100,3
331	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 3	434	100,0	0,0	2,4	10,1	28,9	8,1	0,6	100,3
332	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 4	435	100,0	0,0	2,0	8,0	23,6	6,3	1,0	100,7
333	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 5	436	100,0	0,0	2,4	9,9	29,7	8,1	0,3	100,3
334	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 6	437	100,0	0,0	2,3	10,4	31,3	9,4	0,7	100,5
335	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 7	438	100,0	0,0	2,5	9,8	27,7	7,4	0,0	100,3
336	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 8	439	100,0	0,0	2,9	11,2	32,2	8,7	0,9	100,6
337	Cr <sub>25,9</sub> Sb <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub> - 1	432	100,0	0,0	0,5	4,3	15,3	3,2	-0,4	100,4
338	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,1	3,4	34,6	4,1	0,1	99,1
339	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,1	2,1	28,4	3,9	0,0	99,9
340	02-2-Bi	472	100,0	-0,1	-0,1	2,5	30,3	4,2	0,1	98,9
341	02-2-Bi	472	100,0	0,1	0,1	2,5	42,2	5,0	0,0	100,0
342	Cr <sub>100</sub> Sb <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	411	100,0	0,0	0,1	0,9	3,3	0,7	0,0	100,0
343	Cr <sub>98,2</sub> Sb <sub>1,8</sub> O <sub>x</sub>	412	100,0	0,0	0,1	0,9	5,0	0,9	0,0	100,0
344	Cr <sub>96,3</sub> Sb <sub>3,7</sub> O <sub>x</sub>	413	100,0	0,0	0,2	1,0	5,4	1,1	0,1	100,0
345	Cr <sub>94,2</sub> Sb <sub>5,8</sub> O <sub>x</sub>	414	100,0	0,0	0,0	0,3	3,5	0,5	0,0	100,0
346	Cr <sub>92,0</sub> Sb <sub>8,0</sub> O <sub>x</sub>	415	100,0	0,0	0,1	1,7	10,8	2,4	0,1	100,0
347	Cr <sub>89,6</sub> Sb <sub>10,4</sub> O <sub>x</sub>	416	100,0	0,4	0,3	2,0	8,8	2,0	0,2	99,3
348	Cr <sub>87,0</sub> Sb <sub>13,0</sub> O <sub>x</sub>	417	100,0	0,4	0,4	1,4	5,3	1,1	0,2	99,3
349	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	418	100,0	0,4	1,2	6,4	26,1	8,0	0,2	99,3
350	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	420	100,0	0,4	1,3	6,0	22,6	6,7	0,2	99,3
351	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	420	100,0	0,4	1,1	5,5	21,0	6,6	0,2	99,3

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
352	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	421	100,0	0,5	0,5	5,1	22,8	7,0	0,2	99,3
353	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	422	100,0	0,4	1,5	6,6	28,7	8,9	0,0	99,3
354	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	423	100,0	0,5	0,5	3,1	14,5	4,4	-0,2	99,3
355	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	424	100,0	0,0	0,0	1,5	6,1	1,3	0,0	99,1
356	Cr <sub>55,1</sub> Sb <sub>44,9</sub> O <sub>x</sub>	425	100,0	0,0	0,0	0,6	2,0	0,4	0,0	99,1
357	Cr <sub>48,8</sub> Sb <sub>51,2</sub> O <sub>x</sub>	426	100,0	-0,1	0,0	0,1	0,6	0,2	0,0	99,1
358	Cr <sub>41,7</sub> Sb <sub>58,3</sub> O <sub>x</sub>	427	100,0	-0,1	-0,1	-0,1	0,1	0,0	0,0	99,1
359	Cr <sub>33,5</sub> Sb <sub>66,5</sub> O <sub>x</sub>	428	100,0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,1	-0,1	0,0	99,1
360	Cr <sub>24,1</sub> Sb <sub>75,9</sub> O <sub>x</sub>	429	100,0	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,1	-0,1	99,1
361	Cr <sub>13,1</sub> Sb <sub>86,9</sub> O <sub>x</sub>	430	100,0	-0,1	-0,1	-0,3	-0,3	-0,3	-0,1	99,1
362	Cr <sub>0,0</sub> Sb <sub>100,0</sub> O <sub>x</sub>	431	100,0	-0,1	0,0	-0,2	-0,3	-0,3	-0,1	99,1
363	02-2-Bi	472	100,0	0,3	0,1	2,4	34,4	4,9	0,3	99,3
364	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,0	3,0	39,1	4,7	0,1	99,1
365	02-2-Bi	472	100,0	0,1	0,2	3,1	36,8	5,2	0,3	99,7
367	02-2-Bi	472	100,0	0,0	-0,1	3,6	42,6	4,5	0,1	101,5
368	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,2	3,5	40,2	13,0	0,1	101,5
369	02-2-Bi	472	100,0	0,1	-0,1	0,1	0,1	1,4	-0,1	101,5
370	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,1	4,9	46,3	4,9	0,3	101,5
371	02-2-Bi	472	100,0	0,0	0,0	5,1	48,7	4,5	0,0	101,5
372	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	421	100,0	0,0	2,4	8,3	25,5	6,9	0,4	101,6
373	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	421	96,1	0,0	2,2	8,0	24,9	6,9	1,4	100,0
374	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	422	100,0	0,0	1,5	8,1	26,6	6,4	-0,7	99,8
375	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	423	98,1	0,0	1,5	5,8	17,1	4,8	1,0	100,0
376	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	420	98,2	0,0	1,5	5,9	19,1	4,8	0,3	100,0
377	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	420	98,5	-1,6	1,4	8,2	27,4	6,7	0,0	100,0
378	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	418	97,9	0,0	1,3	6,8	23,7	6,0	0,2	100,0
380	Jol-A-01	-	100,0	-0,3	0,0	8,4	52,7	11,6	0,2	99,8
381	Jol-A-01	-	100,0	-0,3	0,1	7,6	48,5	10,3	0,6	99,8
382	Jol-A-01	-	100,0	-0,3	0,1	8,0	54,5	10,9	1,3	99,8
383	Jol-A-01	-	100,0	-0,4	0,0	8,5	52,0	11,1	2,0	99,8
384	Jol-A-01	-	100,0	-0,4	0,0	8,7	48,5	10,6	2,4	99,8
392	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	418	100,0	0,0	0,3	2,2	13,1	3,3	0,1	99,8
393	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	420	100,0	0,1	0,8	4,6	23,2	6,0	0,1	99,8
394	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	420	100,0	0,1	0,3	2,2	11,4	2,4	0,1	99,8
395	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	421	100,0	0,0	0,2	2,9	13,0	3,0	0,1	99,8
396	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	422	100,0	0,0	0,4	3,2	13,7	3,4	0,0	99,8
397	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	423	100,0	0,0	0,1	1,6	8,9	1,8	0,0	99,8
398	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	424	100,0	0,0	-0,1	1,0	5,5	1,2	-0,1	99,8
406	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	421	100,0	0,0	0,3	2,4	10,6	2,2	0,2	99,8
407	Jol-A-01	-	100,0	0,0	0,5	9,2	51,3	11,0	0,1	99,8
408	Jol-A-01	-	100,0	0,0	0,6	9,8	50,1	10,2	0,0	99,8
416	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	447	100,0	0,0	0,5	2,7	12,8	0,4	-0,1	99,8
417	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	448	100,0	0,2	0,4	1,9	10,9	0,1	-0,2	99,8
418	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	449	100,0	0,2	0,7	4,1	17,7	0,1	-0,1	99,8
419	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	450	100,0	0,1	0,3	2,6	11,1	0,1	-0,1	99,8
420	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	451	100,0	0,2	0,2	1,3	7,7	0,0	-0,1	99,8
421	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	452	100,0	0,2	0,3	2,7	10,0	0,0	-0,2	99,8
422	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	453	100,0	0,2	0,1	1,2	4,1	0,1	-0,2	99,8
430	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	448	100,0	0,0	0,5	4,0	19,8	3,0	0,0	99,8
431	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	450	99,6	0,0	2,5	9,9	29,5	9,5	4,9	100,0
432	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	450	100,0	0,0	1,7	7,4	21,7	5,3	0,3	99,5
432b	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	450	100,0	0,0	0,0	3,9	19,3	3,6	-0,6	99,7
433	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	450	100,0	0,0	0,9	4,1	15,1	3,6	1,0	100,0
434	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 1-1	601	100,0	0,0	1,5	8,4	25,5	7,8	3,4	100,2
435	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 1-2	602	99,9	0,4	0,7	2,9	12,7	3,3	0,7	99,9
436	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 2-2	603	99,9	0,0	0,2	1,9	10,5	2,4	0,3	99,9

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
437	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 2-2	604	99.9	0.0	0.5	2.8	13.3	3.1	0.2	99.9
438	Jol-A-01	-	99.9	0.1	0.9	9.0	50.9	11.3	0.9	99.9
439	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	561	99.9	0.0	0.4	1.4	4.5	1.0	0.6	99.9
440	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	562	99.9	0.0	0.1	0.5	0.5	0.0	0.6	99.9
441	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	563	99.9	0.0	0.8	3.6	19.4	5.0	-0.3	99.9
442	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 1-2	602	99.9	-0.2	0.5	3.4	17.1	4.6	0.7	99.9
443	Jol-A-01	-	100.2	0.2	0.9	10.3	57.5	11.8	0.0	100.0
444	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 1-2	602	100.2	0.0	0.6	3.6	15.2	4.0	0.0	100.0
445	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	562	100.2	0.2	0.6	1.4	1.3	0.3	0.0	100.0
446	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 1-2	602	100.2	0.1	0.8	3.1	14.0	3.3	0.0	100.0
447	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ca <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	564	100.2	0.2	0.6	1.9	5.3	1.0	0.0	100.0
448	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> 1-2	602	100.2	0.1	1.0	4.4	20.5	4.7	0.0	100.0
449	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	565	100.2	0.1	1.0	2.9	13.5	2.8	0.0	100.0
450	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> Ce <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	566	100.2	0.1	0.4	1.2	3.9	0.7	0.0	100.0
455	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	605	99.8	0.2	0.2	1.0	3.8	0.8	0.0	100.1
456	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	606	99.8	0.1	0.2	1.3	7.3	1.4	0.0	100.1
457	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	607	99.8	0.2	0.4	1.3	7.1	1.6	0.0	100.1
458	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	608	99.8	0.4	0.5	1.8	9.1	2.3	0.0	100.1
459	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	609	99.8	0.2	0.5	3.9	18.4	4.9	0.0	100.1
460	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	610	99.8	-0.3	0.2	0.6	3.9	0.8	0.0	100.1
461	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	611	99.8	-0.5	0.2	0.8	6.2	1.3	0.0	100.1
462	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	612	100.3	0.4	0.6	4.6	22.7	6.7	100.0	100.0
463	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	613	100.3	0.2	0.7	2.5	12.4	2.5	100.0	100.0
464	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	614	100.3	0.3	0.6	2.3	6.3	2.1	100.0	100.0
465	Sn <sub>0</sub> Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	615	100.0	0.1	0.3	1.3	10.1	2.1	0.0	100.0
466	Sn <sub>100</sub> Cr <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	616	100.3	0.2	0.2	0.0	0.3	0.2	100.0	100.0
468	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> - 2	618	100.3	0.3	0.8	7.4	34.2	10.3	100.0	100.0
469	Cr <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	619	100.3	0.2	0.6	1.2	2.4	0.5	100.0	100.0
470	Cr <sub>74,1</sub> V <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	620	100.3	0.3	0.2	-0.1	0.4	0.3	100.0	100.0
471	Jol-A-01 (100-200µm)	-	99.8	0.5	0.6	10.4	58.4	12.0	0.0	100.1
472	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	608	99.8	-0.6	0.4	3.0	15.7	3.0	0.0	100.1
473	Jol-A-01 (100-200µm)	-	100.3	0.1	0.6	8.7	52.1	11.0	100.0	100.0
474	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> - 2	618	100.3	0.2	0.8	6.1	28.2	8.0	100.0	100.0
475	Jol-A-01 (100-200µm)	-	100.1	0.4	0.9	11.5	57.0	12.6	0.0	100.0
476	16-2-Bi	51	100.1	0.3	0.3	3.1	14.1	3.5	0.0	100.0
477	16-2-Bi	51	100.1	0.3	0.4	2.0	14.9	3.5	0.0	100.0
478	17-2-Bi	506	100.1	0.3	0.4	3.4	19.8	4.8	0.0	100.0
479	17-2-Bi	506	100.1	0.3	0.4	2.9	19.3	4.3	0.0	100.0
480	17-2-Bi	506	100.1	0.2	0.5	3.8	18.9	4.6	0.0	100.0
481	18-2-Bi	507	100.1	0.2	0.5	5.5	29.3	6.0	0.0	100.0
482	18-2-Bi	507	100.1	0.0	0.4	5.5	29.4	6.1	0.0	100.0
483	18-2-Bi	507	100.1	0.2	0.6	6.0	30.7	6.0	0.0	100.0
484	Jol-A-01 (100-200µm)	-	100.2	0.5	1.3	10.1	56.2	11.5	0.0	100.0
485	18-2-Bi-a	508	100.2	0.4	0.6	5.7	27.8	6.0	0.0	100.0
486	18-2-Bi-b	509	100.2	0.5	0.7	5.2	30.0	5.3	0.0	100.0
487	18-2-Bi-b	509	100.2	0.1	0.6	4.1	20.1	3.9	0.0	100.0
488	18-2-Bi-b	509	100.2	0.1	0.6	4.8	28.0	4.6	0.0	100.0
489	18-2-Bi-c	510	100.2	0.0	0.8	2.4	13.2	3.2	0.0	100.0
490	18-2-Bi-c	510	100.2	-0.1	0.8	2.5	14.0	3.4	0.0	100.0
491	18-2-Bi-c	510	100.2	0.2	0.8	2.0	7.3	2.0	0.0	100.0
492	Jol-A-02	-	100.0	0.0	0.4	16.4	67.0	17.8	0.0	100.0
493	19-2	511	100.0	0.2	-0.1	5.6	23.6	5.7	0.0	100.0
494	20-2	512	100.0	0.1	0.1	4.2	17.1	4.2	0.0	100.0
495	21-2-Bi	513	100.0	0.4	0.1	3.3	16.8	4.0	0.0	100.0
496	22-2-Bi	514	100.0	0.4	0.2	3.2	14.5	3.7	0.0	100.0
497	23-2	515	100.0	0.4	0.2	4.5	17.8	4.4	0.0	100.0
498	24-2-Bi	516	100.0	0.3	0.1	2.5	13.3	2.9	0.0	100.0
499	25-2-Bi	517	100.0	0.3	0.0	2.4	8.9	2.2	0.0	100.0
500	Jol-A-01 (100-200µm)	-	100.0	0.0	0.4	10.6	54.4	12.1	0.0	100.0
501	Cr <sub>84,2</sub> Sb <sub>15,8</sub> O <sub>x</sub>	628	100.0	0.1	-0.3	0.5	2.9	0.4	0.0	100.0

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
502	Cr <sub>81,1</sub> Sb <sub>18,9</sub> O <sub>x</sub>	629	100,0	0,0	-0,1	1,4	9,6	1,7	0,0	100,0
503	Cr <sub>77,8</sub> Sb <sub>22,2</sub> O <sub>x</sub>	630	100,0	0,0	0,0	1,9	11,8	2,3	0,0	100,0
504	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub>	631	100,0	0,0	0,3	4,1	18,5	4,5	0,0	100,0
505	Cr <sub>70,1</sub> Sb <sub>29,9</sub> O <sub>x</sub>	632	100,0	0,1	0,0	1,3	9,6	2,1	0,0	100,0
506	Cr <sub>65,6</sub> Sb <sub>34,4</sub> O <sub>x</sub>	633	100,0	0,0	0,0	1,5	12,8	2,4	0,0	100,0
507	Cr <sub>60,6</sub> Sb <sub>39,4</sub> O <sub>x</sub>	634	100,0	0,0	0,0	2,1	14,9	3,0	0,0	100,0
508	Cr <sub>74,1</sub> Sb <sub>25,9</sub> O <sub>x</sub> - 2	662	100,0	0,0	0,3	3,3	18,7	3,9	0,0	100,0
509	Jol-A-01 (100-200µm)	-	100,0	0,0	0,5	9,3	56,4	12,0	0,0	100,0
510	Cr <sub>63,2</sub> Sb <sub>36,8</sub> O <sub>x</sub>	649	100,0	0,0	0,1	1,3	9,0	1,7	0,0	100,0
511	Cr <sub>67,9</sub> Sb <sub>32,1</sub> O <sub>x</sub>	650	100,0	0,0	0,4	4,9	25,4	6,4	0,0	100,0
512	Cr <sub>72,1</sub> Sb <sub>27,9</sub> O <sub>x</sub>	651	100,0	0,2	0,4	4,4	18,2	4,5	0,0	100,0
513	Cr <sub>76,0</sub> Sb <sub>24,0</sub> O <sub>x</sub>	652	100,0	0,2	-0,2	1,2	8,7	1,6	0,0	100,0
514	Cr <sub>79,5</sub> Sb <sub>20,5</sub> O <sub>x</sub>	653	100,0	0,1	0,1	5,4	33,6	9,1	0,0	100,0
515	Cr <sub>82,7</sub> Sb <sub>17,3</sub> O <sub>x</sub>	654	100,0	0,1	-0,3	3,8	21,5	5,0	0,0	100,0
516	Cr <sub>85,6</sub> Sb <sub>14,4</sub> O <sub>x</sub>	655	100,0	0,1	-0,2	2,5	17,4	3,5	0,0	100,0
517	Cr <sub>88,3</sub> Sb <sub>11,7</sub> O <sub>x</sub>	656	100,0	0,0	0,0	3,0	20,3	4,7	0,0	100,0
518	Jol-A-01 (100-200µm)	-	100,0	0,2	0,3	9,2	55,0	11,9	0,0	100,0
519	V <sub>85</sub> B <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	663	100,0	0,1	0,4	1,3	3,2	1,4	0,0	100,0
520	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	664	100,0	0,3	0,2	1,0	3,6	1,4	0,0	100,0
521	V <sub>95</sub> B <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	665	100,0	0,0	-0,1	0,4	3,2	1,1	0,0	100,0
522	V <sub>100</sub> B <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	666	100,0	-0,1	-0,2	0,1	1,5	0,2	0,0	100,0
523	V <sub>85</sub> B <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	667	100,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5	0,0	100,0
524	V <sub>90</sub> B <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	668	100,0	0,0	0,1	0,2	1,3	0,8	0,0	100,0
525	V <sub>95</sub> B <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	669	100,0	0,1	0,1	0,7	2,5	0,9	0,0	100,0
526	V <sub>100</sub> B <sub>0</sub> O <sub>x</sub>	670	100,0	0,0	0,0	0,4	1,4	0,5	0,0	100,0
528	Cr <sub>76,0</sub> Sb <sub>24,0</sub> O <sub>x</sub>	652	100,2	1,0	2,5	10,8	33,4	8,4	0,0	100,0
529	Cr <sub>82,7</sub> Sb <sub>17,3</sub> O <sub>x</sub>	654	100,0	0,0	1,5	9,1	29,9	7,5	0,3	99,8
530	Cr <sub>79,5</sub> Sb <sub>20,5</sub> O <sub>x</sub>	653	100,0	0,0	1,1	9,3	31,6	6,6	-2,1	3,5
531	Cr <sub>72,1</sub> Sb <sub>27,9</sub> O <sub>x</sub>	651	100,0	0,0	1,6	8,4	26,6	7,9	1,9	101,3
532	Cr <sub>67,9</sub> Sb <sub>32,1</sub> O <sub>x</sub>	650	100,0	2,4	2,0	5,5	17,4	3,8	0,0	99,9
533	Cr <sub>63,2</sub> Sb <sub>36,8</sub> O <sub>x</sub>	649	100,0	0,0	0,8	3,4	12,0	1,6	-0,3	100,0
534	Cr <sub>85,6</sub> Sb <sub>14,4</sub> O <sub>x</sub>	655	100,0	0,0	1,1	7,6	27,7	4,8	-2,6	99,9
535	Cr <sub>88,3</sub> Sb <sub>11,7</sub> O <sub>x</sub>	656	100,0	0,0	1,9	7,7	22,9	6,1	0,8	100,1
536	Cr <sub>57,9</sub> Sb <sub>42,1</sub> O <sub>x</sub>	648	100,0	0,0	-0,4	0,5	4,5	-0,1	-1,2	99,7
537	Cr <sub>90,8</sub> Sb <sub>9,2</sub> O <sub>x</sub>	657	100,0	0,0	1,9	8,2	24,1	6,0	0,2	100,1
538	Sn <sub>0</sub> V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	671	100,0	0,0	0,1	2,5	7,2	2,7	0,6	100,0
539	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	696	100,0	0,0	2,8	8,0	21,6	6,1	1,5	99,9
540	Sn <sub>22,2</sub> Cr <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	695	100,0	0,0	1,3	7,0	28,1	6,1	-0,6	100,0
541	Cr <sub>93,1</sub> Sb <sub>6,9</sub> O <sub>x</sub>	658	100,0	0,0	2,8	8,0	21,6	6,1	1,5	99,9
542	Cr <sub>95,2</sub> Sb <sub>4,8</sub> O <sub>x</sub>	659	100,0	0,0	0,3	3,8	14,3	2,9	-0,4	99,9
543	Cr <sub>97,2</sub> Sb <sub>2,8</sub> O <sub>x</sub>	660	100,0	0,0	-0,2	2,2	10,7	2,1	0,0	100,1
544	Sn <sub>18,9</sub> Cr <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	694	100,0	0,0	1,4	8,9	34,0	7,1	-0,9	99,9
545	Sn <sub>15,8</sub> Cr <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	693	100,0	0,0	0,7	8,1	33,3	7,1	-1,1	99,9
546	Sn <sub>29,9</sub> Cr <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	697	100,0	0,0	1,4	7,3	28,9	5,7	-0,5	100,0
547	Sn <sub>34,4</sub> Cr <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	698	100,0	0,0	1,4	8,0	33,1	6,9	-0,7	29,6
548	Sn <sub>39,4</sub> Cr <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	699	100,0	0,0	0,7	3,8	15,3	2,5	-0,6	100,0
549	Sn <sub>15,8</sub> Fe <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	701	100,0	0,0	2,9	5,9	12,7	3,9	-0,6	100,1
550	Sn <sub>18,9</sub> Fe <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	702	113,6	0,0	1,8	4,3	10,7	3,4	-0,4	100,0
551	Sn <sub>22,2</sub> Fe <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	703	100,0	0,0	3,4	6,5	14,8	5,5	-0,5	100,0
552	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	704	100,0	0,0	2,6	5,5	13,7	4,5	-0,7	100,0
553	Sn <sub>29,9</sub> Fe <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	705	100,0	0,0	2,4	5,1	13,1	4,9	-0,4	100,1
554	Sn <sub>34,4</sub> Fe <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	706	100,0	0,0	5,9	8,5	15,6	8,4	3,4	100,1
555	Sn <sub>39,4</sub> Fe <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	707	100,0	0,0	1,8	3,6	9,4	3,3	-1,0	100,0
556	Sn <sub>65</sub> V <sub>35</sub> O <sub>x</sub>	684	100,0	0,0	2,0	8,0	26,6	7,8	-1,0	100,0
557	Sn <sub>60</sub> V <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	683	100,0	0,0	2,1	7,6	26,4	6,1	-2,3	99,8
558	Sn <sub>55</sub> V <sub>45</sub> O <sub>x</sub>	682	100,0	0,0	3,6	9,0	28,8	9,1	2,4	100,2
559	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	681	100,0	0,0	1,6	7,0	26,6	6,4	-0,5	99,9
560	Sn <sub>45</sub> V <sub>55</sub> O <sub>x</sub>	680	100,0	0,0	2,8	8,2	27,9	8,4	2,8	100,1
561	Sn <sub>40</sub> V <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	679	100,0	0,0	1,1	6,6	27,4	6,1	-0,3	99,8
562	Sn <sub>35</sub> V <sub>65</sub> O <sub>x</sub>	678	100,0	0,0	1,5	6,0	27,2	5,9	0,1	100,0
563	Sn <sub>30</sub> V <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	677	100,0	0,0	1,6	5,0	22,3	4,0	-0,6	99,9

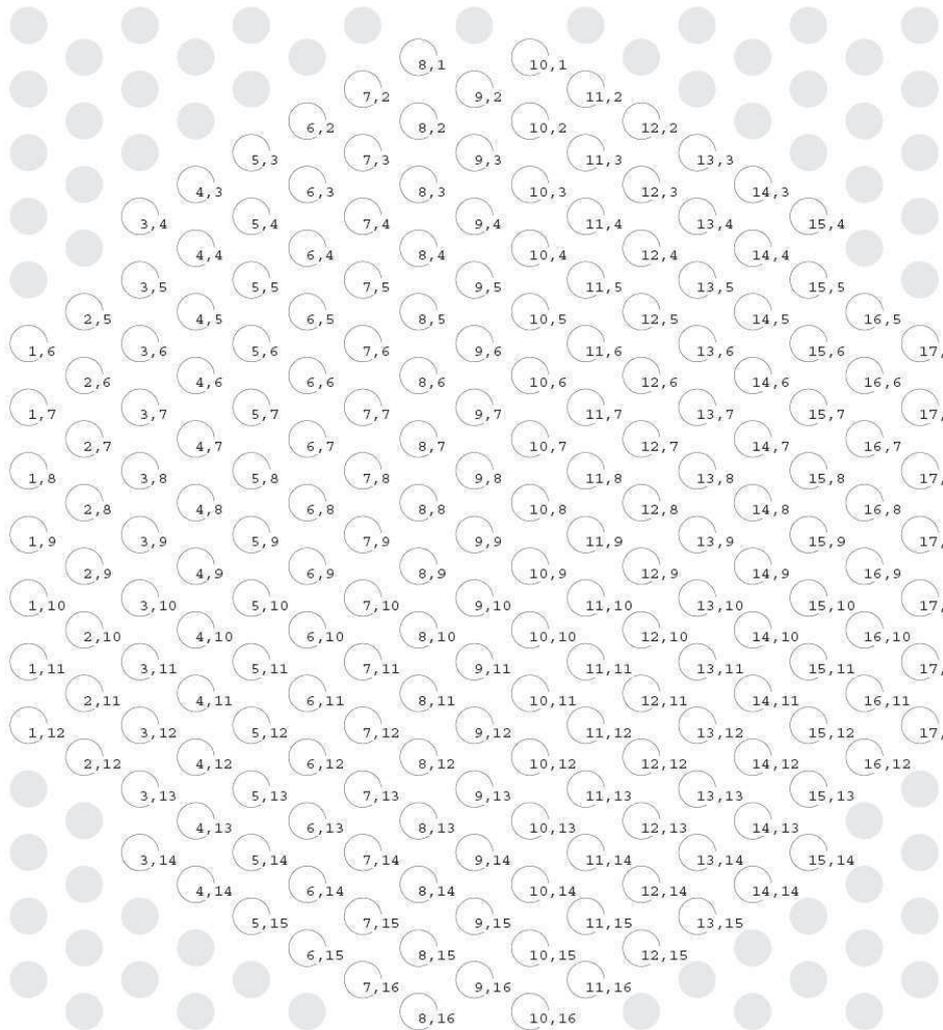
V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
564	Sn <sub>25</sub> V <sub>75</sub> O <sub>x</sub>	676	100,0	0,0	0,6	3,9	20,0	3,7	0,0	100,0
565	Sn <sub>20</sub> V <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	675	100,0	0,0	0,4	4,1	20,8	3,9	-0,6	100,1
566	Sn <sub>15</sub> V <sub>85</sub> O <sub>x</sub>	674	100,0	0,0	0,2	1,5	10,9	1,8	-0,9	100,0
567	Sn <sub>10</sub> V <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	673	100,0	0,0	0,6	4,6	21,2	3,9	-1,4	100,0
568	Sn <sub>5</sub> V <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	672	100,0	0,0	1,2	4,4	16,7	4,4	-0,4	100,6
569	Sn <sub>39,4</sub> Cr <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	762	100,0	0,0	2,0	6,4	19,3	4,8	0,4	100,1
570	Sn <sub>34,4</sub> Cr <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	761	100,0	0,0	1,7	5,7	20,3	6,0	-1,3	100,7
571	Sn <sub>29,9</sub> Cr <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	760	100,0	0,0	1,8	6,7	24,8	5,7	-0,2	100,3
572	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	759	100,0	0,0	0,7	5,3	22,6	4,7	0,3	100,8
573	Sn <sub>22,2</sub> Cr <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	758	100,0	2,2	2,2	7,8	26,8	6,8	0,0	99,9
574	Sn <sub>18,9</sub> Cr <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	757	100,0	0,0	0,5	5,1	28,7	6,2	-1,4	100,0
575	Sn <sub>15,8</sub> Cr <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	756	100,0	1,1	0,8	6,3	26,3	3,9	0,0	99,8
576	Sn <sub>13,0</sub> Cr <sub>87,0</sub> O <sub>x</sub>	755	98,8	-1,8	0,4	4,7	21,6	4,7	0,0	100,0
577	Sn <sub>10,4</sub> Cr <sub>89,6</sub> O <sub>x</sub>	754	99,2	0,2	0,2	1,0	5,3	0,9	0,0	100,0
578	26-2-Bi	518	99,2	0,0	0,0	0,8	5,1	0,8	-0,2	100,0
579	27-2	519	99,4	0,0	0,1	2,8	11,4	3,2	-0,2	100,0
580	Sn <sub>8,0</sub> Cr <sub>92,0</sub> O <sub>x</sub>	753	99,5	-1,4	-0,4	4,9	24,3	5,5	0,0	100,0
581	Sn <sub>44,9</sub> Cr <sub>55,1</sub> O <sub>x</sub>	763	99,6	1,4	2,7	8,4	30,7	6,7	0,0	100,0
582	Sn <sub>51,2</sub> Cr <sub>48,8</sub> O <sub>x</sub>	764	96,2	-0,8	0,6	5,6	25,3	5,2	0,0	100,0
583	Sn <sub>58,3</sub> Cr <sub>41,7</sub> O <sub>x</sub>	765	99,5	-2,1	-0,3	3,8	23,7	4,0	0,0	100,0
584	Sn <sub>66,5</sub> Cr <sub>33,5</sub> O <sub>x</sub>	766	99,2	1,8	2,2	5,6	22,1	4,7	0,0	100,0
585	Sn <sub>75,9</sub> Cr <sub>24,1</sub> O <sub>x</sub>	767	98,9	-0,2	0,0	3,7	18,3	3,2	0,0	100,0
586	Sn <sub>86,9</sub> Cr <sub>13,1</sub> O <sub>x</sub>	768	97,8	1,0	1,1	4,1	13,8	2,5	0,0	100,0
587	Sn <sub>39,4</sub> Fe <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	742	98,5	-1,6	0,5	3,8	11,6	4,5	0,0	100,0
588	Sn <sub>34,4</sub> Fe <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	741	99,1	1,9	3,9	6,4	13,9	5,2	0,0	100,0
589	Sn <sub>29,9</sub> Fe <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	740	97,9	-0,4	2,0	5,5	14,5	5,2	0,0	100,0
590	Sn <sub>44,9</sub> Cr <sub>55,1</sub> O <sub>x</sub>	763	117,5	1,4	2,1	7,2	27,5	5,6	0,0	100,0
591	Sn <sub>34,4</sub> Cr <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	761	98,7	-0,2	1,5	7,3	29,0	6,7	0,0	100,0
592	Sn <sub>29,9</sub> Cr <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	760	99,2	-0,8	0,4	5,1	22,7	4,7	0,0	100,0
593	Sn <sub>25,9</sub> Cr <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	759	99,5	-0,5	0,5	6,7	27,7	5,7	0,0	100,0
594	Sn <sub>22,2</sub> Cr <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	758	97,0	1,9	3,0	8,1	27,7	6,5	0,0	100,0
595	Sn <sub>18,9</sub> Cr <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	757	99,4	-0,6	0,4	6,1	25,8	6,0	0,0	100,0
596	Sn <sub>15,8</sub> Cr <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	756	99,4	-2,5	-1,3	2,8	17,7	3,5	0,0	100,0
597	Sn <sub>13,0</sub> Cr <sub>87,0</sub> O <sub>x</sub>	755	99,1	1,4	1,7	5,2	19,4	4,6	0,0	100,0
598	Sn <sub>10,4</sub> Cr <sub>89,6</sub> O <sub>x</sub>	754	99,5	-1,7	0,1	8,2	33,2	6,8	0,0	100,0
599	Sn <sub>39,4</sub> Cr <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	762	99,2	1,1	2,0	8,1	30,1	6,8	0,0	100,0
600	Sn <sub>51,2</sub> Cr <sub>48,8</sub> O <sub>x</sub>	764	98,7	0,5	1,8	8,2	30,0	6,6	0,0	100,0
601	Sn <sub>29,9</sub> Cr <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	760	99,1	0,3	1,2	4,7	19,1	4,1	0,0	100,0
602	Sn <sub>15,8</sub> Cr <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	756	99,2	0,7	1,1	6,0	23,8	5,7	0,0	100,0
603	Sn <sub>5,8</sub> Cr <sub>94,2</sub> O <sub>x</sub>	752	99,4	-1,4	-0,5	6,0	28,6	6,8	0,0	100,0
604	Sn <sub>3,7</sub> Cr <sub>96,3</sub> O <sub>x</sub>	751	99,6	1,2	2,1	8,5	29,4	7,9	0,0	100,0
605	Sn <sub>1,8</sub> Cr <sub>98,2</sub> O <sub>x</sub>	750	99,5	0,4	1,1	6,9	25,7	6,8	0,0	100,0
606	Sn <sub>10,4</sub> Cr <sub>89,6</sub> O <sub>x</sub>	754	99,6	0,1	0,8	5,4	21,9	5,3	0,0	100,0
607	Sn <sub>0</sub> Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	749	100,1	1,2	1,3	2,6	8,6	2,3	0,0	100,0
608	Sn <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	718	99,4	-1,2	0,7	5,8	25,0	6,4	0,0	100,0
609	Sn <sub>55</sub> V <sub>45</sub> O <sub>x</sub>	719	98,9	0,9	2,5	7,0	24,4	6,6	0,0	100,0
610	Sn <sub>60</sub> V <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	720	98,3	-1,9	0,3	6,6	27,7	7,5	0,0	100,0
611	Sn <sub>65</sub> V <sub>35</sub> O <sub>x</sub>	721	97,8	0,7	2,5	8,6	27,8	8,8	0,0	100,0
612	Sn <sub>70</sub> V <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	722	98,1	-2,0	0,0	5,8	23,3	7,0	0,0	100,0
613	Sn <sub>75</sub> V <sub>25</sub> O <sub>x</sub>	723	99,2	0,6	1,8	6,5	19,8	6,4	0,0	100,0
614	Sn <sub>80</sub> V <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	724	98,3	-2,9	-1,2	3,5	14,9	4,7	0,0	100,0
615	Sn <sub>85</sub> V <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	725	98,5	-0,7	1,1	5,7	15,3	5,2	0,0	100,0
616	Sn <sub>45</sub> V <sub>55</sub> O <sub>x</sub>	717	99,2	0,2	1,3	5,0	19,2	4,9	0,0	100,0
617	Sn <sub>40</sub> V <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	716	98,2	-1,1	0,0	3,9	19,8	4,7	0,0	100,0
618	Sn <sub>35</sub> V <sub>65</sub> O <sub>x</sub>	715	98,5	0,1	1,4	4,4	17,3	4,5	0,0	100,0
619	Sn <sub>30</sub> V <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	714	97,7	-2,8	-1,5	1,3	10,9	2,2	0,0	100,0
620	Sn <sub>25</sub> V <sub>75</sub> O <sub>x</sub>	713	98,8	0,5	1,2	3,9	13,8	3,6	0,0	100,0
621	Sn <sub>20</sub> V <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	712	118,2	-1,0	0,1	3,5	16,8	3,7	0,0	100,0
622	Sn <sub>15</sub> V <sub>85</sub> O <sub>x</sub>	711	97,9	1,1	1,8	4,3	15,2	3,7	0,0	100,0
623	Sn <sub>10</sub> V <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	710	98,2	-2,1	-1,3	0,4	5,4	1,2	0,0	100,0
624	Sn <sub>5</sub> V <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	709	97,9	-1,5	-0,9	1,0	8,5	1,6	0,0	100,0
625	Sn <sub>0</sub> V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	726	-8,5	0,0	1,3	4,2	10,8	4,6	2,0	100,0

V-Nr.	Probe	Nr.	0%-Wert - 1	RT - 1	330°C	390°C - 1	450°C	390°C - 2	RT - 2	0%-Wert - 2
626	Sn <sub>95</sub> V <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	727	98,1	-2,4	0,8	3,7	6,4	1,5	0,0	100,0
627	Jol-A-01 (100-200µm)	-	98,1	-0,1	0,2	4,1	40,9	8,2	0,0	100,0
628	Jol-A-01 (100-200µm)	-	98,0	0,0	0,9	5,8	46,2	9,9	0,0	73,4
629	Jol-A-01 (100-200µm)	-	98,0	-1,7	-1,0	4,1	49,2	10,7	0,0	100,0
630	Jol-A-01 (100-200µm)	-	98,4	0,4	0,7	5,7	46,2	10,5	0,0	100,0
631	Jol-A-01 (100-200µm)	-	98,3	0,6	0,8	5,1	44,0	9,3	0,0	100,0
632	Jol-A-01 (100-200µm)	-	97,7	-1,5	-1,0	4,0	47,2	10,9	0,0	100,0
633	Sn <sub>0</sub> Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	729	98,1	-2,4	0,8	3,7	6,4	1,5	0,0	100,0
634	Sn <sub>1,8</sub> Fe <sub>98,2</sub> O <sub>x</sub>	730	97,7	-2,1	-0,7	1,9	5,1	1,3	0,0	100,0
635	Sn <sub>3,7</sub> Fe <sub>96,3</sub> O <sub>x</sub>	731	98,3	0,8	2,7	4,9	8,3	2,7	0,0	100,0
636	Sn <sub>5,8</sub> Fe <sub>94,2</sub> O <sub>x</sub>	732	98,4	-1,9	1,0	3,5	8,7	2,8	0,0	100,0
637	Sn <sub>8,0</sub> Fe <sub>92,0</sub> O <sub>x</sub>	733	98,7	1,1	3,2	6,1	11,5	4,0	0,0	100,0
638	Sn <sub>10,4</sub> Fe <sub>89,6</sub> O <sub>x</sub>	734	98,2	-3,8	-0,6	2,8	9,2	3,0	0,0	100,0
639	Sn <sub>13,0</sub> Fe <sub>87,0</sub> O <sub>x</sub>	735	97,8	-2,0	0,9	3,9	10,1	3,4	0,0	100,0
640	Sn <sub>15,8</sub> Fe <sub>84,2</sub> O <sub>x</sub>	736	97,6	0,6	3,2	5,5	11,1	4,0	0,0	100,0
641	Sn <sub>18,9</sub> Fe <sub>81,1</sub> O <sub>x</sub>	737	99,9	-0,7	1,7	5,0	12,8	4,4	0,0	100,0
642	Sn <sub>22,2</sub> Fe <sub>77,8</sub> O <sub>x</sub>	738	98,9	0,7	2,4	5,0	10,6	3,8	0,0	100,0
643	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	739	113,2	-2,6	0,3	4,3	13,7	4,6	0,0	100,0
644	Sn <sub>29,9</sub> Fe <sub>70,1</sub> O <sub>x</sub>	740	98,8	-1,0	1,5	4,9	13,9	0,0	0,0	100,0
645	Sn <sub>34,4</sub> Fe <sub>65,6</sub> O <sub>x</sub>	741	99,2	-1,5	1,0	4,7	13,9	5,3	0,0	100,0
646	Sn <sub>39,4</sub> Fe <sub>60,6</sub> O <sub>x</sub>	742	98,9	0,4	2,5	5,1	11,9	4,8	0,0	100,0
647	Sn <sub>44,9</sub> Fe <sub>55,1</sub> O <sub>x</sub>	743	105,8	-1,9	0,2	3,4	10,4	4,0	0,0	100,0
648	Sn <sub>51,2</sub> Fe <sub>48,8</sub> O <sub>x</sub>	744	105,8	-1,9	0,2	3,4	10,4	4,0	0,0	100,0
649	Sn <sub>58,3</sub> Fe <sub>41,7</sub> O <sub>x</sub>	745	99,6	2,2	3,1	4,8	9,2	4,7	1,9	100,0
650	Sn <sub>66,5</sub> Fe <sub>33,5</sub> O <sub>x</sub>	746	98,6	-1,5	-0,4	2,2	7,5	2,9	0,0	100,0
651	Sn <sub>75,9</sub> Fe <sub>24,1</sub> O <sub>x</sub>	747	99,3	0,8	1,6	3,9	8,3	3,2	0,0	100,0
652	Sn <sub>86,9</sub> Fe <sub>13,1</sub> O <sub>x</sub>	748	98,3	-1,8	-1,3	-0,1	2,6	1,2	0,0	100,0
653	Sn <sub>10,4</sub> C <sub>189,6</sub> O <sub>x</sub>	754	98,2	0,9	1,7	6,7	23,2	5,9	0,0	100,0
654	Sn <sub>25,9</sub> Fe <sub>74,1</sub> O <sub>x</sub>	403	98,2	-1,5	1,3	7,7	16,5	5,5	0,0	100,0

Tabelle 36: Zusammenfassung der konventionell vermessenen Proben

Legende: V-Nr. steht für die Versuchsnummer der Messung unter der diese auch in meinem Laborbuch unter Punkt 38 zu finden ist. Hat die V-Nr. einen Buchstabenzusatz 001a/b so wurde die Probe mehrfach vermessen, anstatt durch eine frische Probe ausgetauscht zu werden. Probenname und Nr. charakterisieren die Probe und stimmen in ihrer Nomenklatur mit Tabelle 35 überein. Die beiden 0%-Werte sind die in Einheiten des Umsatzes in Prozent ausgedrückten Messwerte des mit Stickstoff gespülten UV-Vis-Spektrometers vor und nach der Messung. Die beiden RT-Werte sind die in Einheiten des Umsatzes in Prozent ausgedrückten Messwerte des bei Raumtemperatur mit synthetischer Luft und SO<sub>2</sub> durchströmten UV-Vis-Spektrometers vor und nach der Messung. Die Abweichungen der RT- bzw. der 0%-Werte von den Idealwerten (0% bzw. 100% Umsatz) sind ein Indikator für die Temperaturabhängige Drift des Messsignals (siehe Abschnitt 2.1.2.4). Die Werte 330°C, 390°C-1, 450°C und 390°C-2 geben schließlich den Verlauf des Umsatzes während der Messung wieder. Die im Zehnfach-Strömungsrohr-Reaktor vermessenen Proben sind durch Unterstreichung gekennzeichnet.

### 6.10.3 Schieferbibliotheken



**Abbildung 71: Generischer Belegungsplan der Schieferbibliotheken**

Abbildung 71 zeigt die Systematik der Nummerierung der Schieferbibliotheken. Diese Nummerierung wurde für alle Bibliotheken eingehalten. An Position 9.9 befindet sich der Gasauslass.

Die Belegungspläne der Bibliotheken A-E und die zugehörigen Messungen finden sich in der der Dissertation vorausgehenden Diplomarbeit.<sup>[18]</sup>

## 6.10.3.1 Belegungsplan Bibliothek F

x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator
1	6		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	13	48	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	2	3	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	4	49	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	7	1	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	5	14	49	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	3	4	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Au <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	12	5	50	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	8	2	SiO <sub>2</sub>	5	15	50	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	4	5	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	6	51	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	9	3	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	2	51	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	5	6	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	7	52	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	10	4	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Au <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	6	3	52	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	6	7	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	8	53	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	11	5	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	4	53	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	7	8	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	9	54	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	12	6	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	5	54	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	8		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	10	55	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	5	7	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	6	55	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	9		Gasauslass	12	11	56	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	6	8	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	7	56	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	10	9	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	12	57	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	7	9	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	8	57	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	11	10	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	13	58	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Te <sub>1</sub> O <sub>x</sub>
2	8	10	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	9	58	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Te <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	9	12	11	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	14	59	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	9	11	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	10	59	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	13	12	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	15	60	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	10	12	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	11	60	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	14	13	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	3	61	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	11	13	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	12	61	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	15	14	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	4	62	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	12	14	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	13	62	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	16	15	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	5	63	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	4	15	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	14	63	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	1	16	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	6	64	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	5	16	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	15	64	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	2	17	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	7	65	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	6	17	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	2	65	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	3	18	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	8	66	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>
3	7	18	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	3	66	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	10	4	19	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> FeD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	9	67	SiO <sub>2</sub>
3	8	19	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> FeD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	4	67	SiO <sub>2</sub>	10	5	20	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	10	68	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	9	20	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	5	68	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	6	21	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	11	69	Fe <sub>0.98</sub> Mo <sub>0.02</sub> O <sub>x</sub>
3	10	21	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	6	69	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	7	22	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	12	70	SiO <sub>2</sub>
3	11	22	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	7	70	SiO <sub>2</sub>	10	8	23	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	13	71	Fe <sub>99</sub> Mo <sub>1</sub> O <sub>x</sub>
3	12	23	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	8	71	Fe <sub>99</sub> Mo <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	10	9	24	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	14	72	Fe <sub>98.5</sub> Mo <sub>1.5</sub> O <sub>x</sub>
3	13	24	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	9	72	Fe <sub>98.5</sub> Mo <sub>1.5</sub> O <sub>x</sub>	10	10	25	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	15	73	Fe <sub>97.5</sub> Mo <sub>2.5</sub> O <sub>x</sub>
3	14	25	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	10	73	Fe <sub>97.5</sub> Mo <sub>2.5</sub> O <sub>x</sub>	10	11	26	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	3	74	Fe <sub>97</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>x</sub>
4	3	26	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	11	74	Fe <sub>97</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	10	12	27	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	4	75	Fe <sub>96.5</sub> Mo <sub>3.5</sub> O <sub>x</sub>
4	4	27	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	12	75	Fe <sub>96.5</sub> Mo <sub>3.5</sub> O <sub>x</sub>	10	13	28	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	5	76	Fe <sub>96</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>x</sub>
4	5	28	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	13	76	Fe <sub>96</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>x</sub>	10	14	29	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	6	77	Fe <sub>95</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>x</sub>
4	6	29	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	14	77	Fe <sub>95</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	10	15	30	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Lu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	7	78	Fe <sub>94</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>x</sub>
4	7	30	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Lu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	15	78	Fe <sub>94</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>x</sub>	10	16	31	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	8	79	Fe <sub>93</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>x</sub>
4	8	31	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	16	79	Fe <sub>93</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>x</sub>	11	2	32	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	14	9	80	Fe <sub>92</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>x</sub>
4	9	32	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	8	1	80	Fe <sub>92</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>x</sub>	11	3	33	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	10	81	Fe <sub>91</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>x</sub>
4	10	33	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	2	81	Fe <sub>91</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>x</sub>	11	4	34	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> MoD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	11	82	Fe <sub>90</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	11	34	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> MoD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	3	82	Fe <sub>90</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	5	35	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	12	83	Fe <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> O <sub>x</sub>
4	12	35	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	4	83	Fe <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	11	6	36	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	14	13	84	Fe <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> O <sub>x</sub>
4	13	36	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	8	5	84	Fe <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	11	7	37	SiO <sub>2</sub>	14	14	85	Fe <sub>70</sub> Mo <sub>30</sub> O <sub>x</sub>
4	14	37	SiO <sub>2</sub>	8	6	85	Fe <sub>70</sub> Mo <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	11	8	38	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	4	86	Fe <sub>60</sub> Mo <sub>40</sub> O <sub>x</sub>
5	3	38	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	7	86	Fe <sub>60</sub> Mo <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	11	9	39	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	5	87	Fe <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	4	39	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	8	87	Fe <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	10	40	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	6	88	Fe <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> O <sub>x</sub>
5	5	40	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	9	88	Fe <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	11	11	41	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pd <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	15	7	89	Fe <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
5	6	41	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pd <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	8	10	89	Fe <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	11	12	42	SiO <sub>2</sub>	15	8	90	Fe <sub>20</sub> Mo <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
5	7	42	SiO <sub>2</sub>	8	11	90	Fe <sub>20</sub> Mo <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	11	13	43	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	9	91	Fe <sub>10</sub> Mo <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	8	43	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	12	91	Fe <sub>10</sub> Mo <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	14	44	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	10	92	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	9	44	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	13	92	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	15	45	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	11	93	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	10	45	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	14	93	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	16	46	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	12		V <sub>98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	11	46	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	15	1	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	2	47	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	17	12		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	12	47	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	16	2	SiO <sub>2</sub>	12	3	48	Fe <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>x</sub>				

Al<sub>2</sub> steht für Aluminiumprecursor Nr. 2

MoD/FeD steht für Mo/Fe dotiert

Dass manche Elemente in der Summe nicht 100, sondern 102 ergeben, liegt daran, dass die Ausgangsbasis für die Dotierung Fe<sub>98</sub>Mo<sub>2</sub> war.

## 6.10.3.2 Belegungsplan Bibliothek G

x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator
1	6		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	14	49	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	4	5	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	7	52	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	7	1	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	5	15	50	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	5	6	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	8	53	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	8	2	SiO <sub>2</sub>	6	2	51	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	6	7	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	9	54	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	9	3	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	3	52	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	7	8	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	10	55	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	10	4	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Au <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	6	4	53	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	8		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	11	56	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	11	5	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	5	54	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	9		Gasauslass	12	12	57	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
1	12	6	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	6	55	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	10	9	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	13	58	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Te <sub>1</sub> O <sub>x</sub>
2	5	7	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	7	56	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	11	10	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	14	59	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	6	8	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	8	57	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	12	11	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	15	60	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	7	9	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	9	58	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Te <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	9	13	12	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	3	61	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	8	10	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	10	59	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	14	13	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	4	62	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	9	11	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	11	60	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	15	14	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	5	63	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	10	12	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	12	61	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	16	15	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	6	64	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	11	13	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	13	62	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	1	16	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	7	65	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
2	12	14	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	14	63	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	2	17	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	8	66	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>
3	4	15	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	15	64	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	3	18	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	9	67	SiO <sub>2</sub>
3	5	16	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	2	65	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	4	19	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> FeD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	10	68	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	6	17	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	3	66	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	10	5	20	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	11	69	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
3	7	18	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	4	67	SiO <sub>2</sub>	10	6	21	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	12	70	SiO <sub>2</sub>
3	8	19	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> FeD <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	5	68	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	7	22	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	13	71	Fe <sub>99</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>
3	9	20	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	6	69	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	8	23	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	14	72	Fe <sub>98,5</sub> Nb <sub>1,5</sub> O <sub>x</sub>
3	10	21	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	7	70	SiO <sub>2</sub>	10	9	24	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	13	15	73	Fe <sub>97,5</sub> Nb <sub>2,5</sub> O <sub>x</sub>
3	11	22	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	8	71	Fe <sub>99</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	10	10	25	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	3	74	Fe <sub>97</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>x</sub>
3	12	23	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	9	72	Fe <sub>98,5</sub> Nb <sub>1,5</sub> O <sub>x</sub>	10	11	26	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	4	75	Fe <sub>96,5</sub> Nb <sub>3,5</sub> O <sub>x</sub>
3	13	24	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	10	73	Fe <sub>97,5</sub> Nb <sub>2,5</sub> O <sub>x</sub>	10	12	27	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	5	76	Fe <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>x</sub>
3	14	25	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	11	74	Fe <sub>97</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	10	13	28	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	6	77	Fe <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>x</sub>
4	3	26	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	12	75	Fe <sub>96,5</sub> Nb <sub>3,5</sub> O <sub>x</sub>	10	14	29	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	7	78	Fe <sub>94</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>x</sub>
4	4	27	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	13	76	Fe <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>x</sub>	10	15	30	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Lu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	8	79	Fe <sub>93</sub> Nb <sub>7</sub> O <sub>x</sub>
4	5	28	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	14	77	Fe <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	10	16	31	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	9	80	Fe <sub>92</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>x</sub>
4	6	29	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	15	78	Fe <sub>94</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>x</sub>	11	2	32	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	14	10	81	Fe <sub>91</sub> Nb <sub>9</sub> O <sub>x</sub>
4	7	30	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Lu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	7	16	79	Fe <sub>93</sub> Nb <sub>7</sub> O <sub>x</sub>	11	3	33	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	11	82	Fe <sub>90</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
4	8	31	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	1	80	Fe <sub>92</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>x</sub>	11	4	34	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	12	83	Fe <sub>85</sub> Nb <sub>15</sub> O <sub>x</sub>
4	9	32	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	8	2	81	Fe <sub>91</sub> Nb <sub>9</sub> O <sub>x</sub>	11	5	35	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	14	13	84	Fe <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub> O <sub>x</sub>
4	10	33	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	3	82	Fe <sub>90</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	6	36	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	14	14	85	Fe <sub>70</sub> Nb <sub>30</sub> O <sub>x</sub>
4	11	34	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	4	83	Fe <sub>85</sub> Nb <sub>15</sub> O <sub>x</sub>	11	7	37	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	4	86	Fe <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> O <sub>x</sub>
4	12	35	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	5	84	Fe <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	11	8	38	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	5	87	Fe <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	13	36	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	8	6	85	Fe <sub>70</sub> Nb <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	11	9	39	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	6	88	Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub> O <sub>x</sub>
4	14	37	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	7	86	Fe <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	11	10	40	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	7	89	Fe <sub>30</sub> Nb <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
5	3	38	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	8	87	Fe <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	11	41	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pd <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	15	8	90	Fe <sub>20</sub> Nb <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
5	4	39	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	9	88	Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	11	12	42	SiO <sub>2</sub>	15	9	91	Fe <sub>10</sub> Nb <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	5	40	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	10	89	Fe <sub>30</sub> Nb <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	11	13	43	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	10	92	Nb <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	6	41	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pd <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	8	11	90	Fe <sub>20</sub> Nb <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	11	14	44	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	11	93	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	7	42	SiO <sub>2</sub>	8	12	91	Fe <sub>10</sub> Nb <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	15	45	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	12	94	Jol-A-01
5	8	43	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	13	92	Nb <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	16	46	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	15	13	95	Jol-A-02
5	9	44	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	14	93	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	12	2	47	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	17	6	94	Jol-A-01
5	10	45	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	15	1	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	3	48	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	17	7	95	Jol-A-02
5	11	46	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	8	16	2	SiO <sub>2</sub>	12	4	49	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	17	12		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	12	47	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	2	3	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	12	5	50	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>x</sub>				
5	13	48	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	3	4	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Au <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	12	6	51	Fe <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>x</sub>				

Al<sub>2</sub> steht für Aluminiumprecursor Nr. 2

NbD/FeD steht für Nb/Fe dotiert

Dass manche Elemente in der Summe nicht 100, sondern 102, ergeben liegt daran, dass die Ausgangsbasis für die Dotierung Fe<sub>98</sub>Nb<sub>2</sub> war.

### 6.10.3.3 Belegungsplan Bibliothek H

x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator
1	6		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	10	119	V <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	5	234	Zr <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	16	112	Ta <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
1	7	230	Zr <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	5	11	122	W <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	6	231	Zr <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	2	109	Mo <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
1	8	233	Zr <sub>50</sub> W <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	5	12	125	Zr <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	7	226	W <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	3	106	Mn <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	5	206	Ti <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	5	13	128	Fe <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	8		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4	103	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	6	209	V <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	5	14	131	Mn <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	10	223	Zr <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	5	100	Cu <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	7	212	W <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	5	15	134	Mo <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	11	220	W <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	6	97	Zr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	8	215	Zr <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	2	56	Ta <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	12	217	V <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	7	94	W <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	9	218	V <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	3	59	Ti <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	13	214	Zr <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	8	91	V <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	10	221	W <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	4	62	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	14	211	W <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	9	88	Ti <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	11	224	Zr <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	5	65	W <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	15	208	V <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	10	85	Ta <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
2	12	227	W <sub>50</sub> V <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	6	68	Zr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	9	16	205	Ti <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	11	82	Mo <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	4	173	Mo <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	7	71	Cr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	1	202	Zr <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	12	79	Mn <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	5	176	Ta <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	8	74	Cu <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	2	199	W <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	13	76	Fe <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	6	179	Ti <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	9	77	Fe <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	3	196	V <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	14	73	Cu <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	7	182	V <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	10	80	Mn <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	4	193	Ti <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	15	70	Cr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	8	185	W <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	11	83	Mo <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	5	190	Ta <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	3	67	Zr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	9	188	Zr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	12	86	Ta <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	6	187	Zr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	4	64	W <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	10	191	Ta <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	13	89	Ti <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	7	184	W <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	5	61	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	11	194	Ti <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	14	92	V <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	8	181	V <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	6	58	Ti <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	12	197	V <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	6	15	95	W <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	9	178	Ti <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	7	55	Ta <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	13	200	W <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	2	50	Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	10	175	Ta <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	8	52	Mo <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
3	14	203	Zr <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	3	53	Mo <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	11	172	Mo <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	9	49	Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	3	137	Ta <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	4	11	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	12	169	Zr <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	10	46	Fe <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	4	140	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	5	14	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	13	166	W <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	11	43	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	5	143	V <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	6	17	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	14	163	V <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	12	40	Cr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	6	146	W <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	7	20	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	15	160	Ti <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	13	37	Ce <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
4	7	149	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	8	23	Ta <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	10	16	157	Ta <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	14	34	Zr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	8	152	Mn <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	9	26	Ti <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	2	154	Mo <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	13	15	31	W <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	9	155	Mo <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	10	29	V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	3	151	Mn <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	3	28	V <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	10	158	Ta <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	11	32	W <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	4	148	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	4	25	Ti <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	11	161	Ti <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	12	35	Zr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	5	145	W <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	5	22	Ta <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	12	164	V <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	13	38	Ce <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	6	142	V <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	6	19	Mo <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	13	167	W <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	14	41	Cr <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	7	139	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	7	16	Mn <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
4	14	170	Zr <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	15	44	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	8	136	Ta <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	8	13	Fe <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	3	98	Zr <sub>50</sub> Ce <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	16	47	Fe <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	9	133	Mo <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	9	10	Cu <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	4	101	Cu <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	1	2	Bi <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	10	130	Mn <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	10	7	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	5	104	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	2	5	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	11	127	Fe <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	11	4	Ce <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	6	107	Mn <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	3	8	Cr <sub>100</sub> O <sub>x</sub>	11	12	124	Zr <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	14	12	1	Bi <sub>100</sub> O <sub>x</sub>
5	7	110	Mo <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	8		Jol-A-01	11	13	121	W <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	10		Jol-A-01
5	8	113	Ta <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	9		Jol-A-02	11	14	118	V <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	11		Jol-A-02
5	9	116	Ti <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>					11	15	115	Ti <sub>50</sub> Cr <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	17	12		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 6.10.3.4 Belegungsplan Bibliothek I

x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator
1	6		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	12	56	Fe <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	9	7	7	V <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	11	3	49	Fe <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
4	9	2	V <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	6	13	53	Fe <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	9	8		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	52	Fe <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>
5	3	41	V <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	6	14	50	Fe <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	9	10	10	V <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	11	5	55	Fe <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
5	4	38	V <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	6	15	47	Fe <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	9	11	13	V <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	11	6	58	Fe <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
5	5	35	V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	2	89	Fe <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	9	12	16	V <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	11	7	106	Cu <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>
5	6	32	V <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	7	3	86	Fe <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	9	13	19	V <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	11	8	109	Cu <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>
5	7	29	V <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	7	4	125	Cu <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	9	14	22	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	11	9	112	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>
5	8	26	V <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	7	5	122	Cu <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	9	15	25	V <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	11	10	115	Cu <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>
5	9	23	V <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	7	6	119	Cu <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	9	16	28	V <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	11	11	118	Cu <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>
5	10	20	V <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	7	7	116	Cu <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	10	1	31	V <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	11	12	121	Cu <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>
5	11	17	V <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	7	8	113	Cu <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	10	2	34	V <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	11	13	124	Cu <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
5	12	14	V <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	7	9	110	Cu <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	10	3	37	V <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	11	14	127	Cu <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>
5	13	11	V <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	7	10	107	Cu <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	10	4	40	V <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	11	15	130	Cu <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
5	14	8	V <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	7	11	104	Cu <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	10	5	43	V <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	11	16	133	Cu <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>
5	15	5	V <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	7	12	101	Cu <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>	10	6	61	Fe <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	12	2	91	Cu <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>
6	2	44	V <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	7	13	98	Cu <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>	10	7	64	Fe <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	12	3	94	Cu <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>
6	3	83	Fe <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	7	14	95	Cu <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	10	8	67	Fe <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	12	4	97	Cu <sub>5</sub> Bi <sub>95</sub> O <sub>x</sub>
6	4	80	Fe <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	7	15	92	Cu <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	10	9	70	Fe <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	12	5	100	Cu <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub> O <sub>x</sub>
6	5	77	Fe <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	8	1	134	Cu <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	10	10	73	Fe <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	12	6	103	Cu <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>
6	6	74	Fe <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub> O <sub>x</sub>	8	2	131	Cu <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10	11	76	Fe <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub> O <sub>x</sub>	17	10		Jol-A-01
6	7	71	Fe <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub> O <sub>x</sub>	8	3	128	Cu <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	10	12	79	Fe <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>x</sub>	17	11		Jol-A-02
6	8	68	Fe <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> O <sub>x</sub>	8	8		Jol-A-01	10	13	82	Fe <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	17	12		5w% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	9	65	Fe <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub> O <sub>x</sub>	8	9		Jol-A-02	10	14	85	Fe <sub>98</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>x</sub>				
6	10	62	Fe <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> O <sub>x</sub>	9	5	1	V <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>	10	15	88	Fe <sub>99</sub> Bi <sub>1</sub> O <sub>x</sub>				
6	11	59	Fe <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> O <sub>x</sub>	9	6	4	V <sub>2</sub> Bi <sub>98</sub> O <sub>x</sub>	11	2	46	Fe <sub>1</sub> Bi <sub>99</sub> O <sub>x</sub>				

### 6.10.3.5 Belegungsplan Bibliothek J

x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator
1	6		5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	4	23	11-2-Bi-d	9	14	42	Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12	14	64	01-1-Bi
1	8	1	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	6	5	24	09-2-Bi	9	16	43	01-1-Bi	13	3	65	05-5-Bi
1	9	2	10-2	6	7	25	11-2-Bi-a	10	2	44	02-2-Bi	13	6	66	11-2-Bi-f
1	10	3	11-2-Bi-j	6	8	26	11-2-Bi-c	10	4	45	02-2-Bi	13	9	67	11-2-Bi-d
1	12	4	Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6	11	27	11-2-Bi-f	10	11	46	03-3-Bi	13	12	68	11-2-Bi
2	6	5	06-2-Bi	6	15	28	04-4-Bi	10	14	47	08-3-Bi	13	13	69	07-2
2	8	6	11-2-Bi	7	3	29	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	10	15	48	08-3-Bi	14	4	70	11-2-Bi-j
2	11	7	11-2-Bi-a	7	6	30	11-2-Bi-f	10	16	49	08-3-Bi	14	6	71	02-2-Bi
3	6	8	11-2-Bi-c	7	8	31	10-2	10	5	50	11-2-Bi-g	14	9		5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	7	9	03-3-Bi	7	10	32	11-2-Bi-g	10	6	51	09-2-Bi	14	14	72	11-2-Bi-a
3	9	10	07-2	7	14	33	11-2-Bi-b	10	7		5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	4	73	01-1-Bi
3	13	11	09-2-Bi	8	4	34	11-2-Bi-i	10	9	52	07-2	15	6	74	11-2-Bi-c
4	3	12	11-2-Bi-k	8	5	35	11-2-Bi-b	11	2	53	04-4-Bi	15	8	75	11-2-Bi-f
4	4	13	03-3-Bi	8	7	36	11-2-Bi-j	11	3	54	04-4-Bi	15	11	76	11-2-Bi-e
4	7	14	11-2-Bi-k	8	8		Jol-A-02	11	9	55	05-5-Bi	15	13	77	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
4	9	15	11-2-Bi-d	8	10		Jol-A-02	11	12	56	10-2	16	9	78	11-2-Bi-i
4	11	16	11-2-Bi	8	11		Jol-A-01	11	13	57	11-2-Bi-f	17	6		Jol-A-02
4	14	17	11-2-Bi-e	8	14		Jol-A-01	11	15	58	11-2-Bi-i	17	8	79	09-2-Bi
5	6	18	11-2-Bi-k	9	3	37	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	12	4	59	11-2-Bi-g	17	11		Jol-A-01
5	10	19	06-2-Bi	9	5	38	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	12	7	60	11-2-Bi-b	17	12	80	K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
5	13	20	05-5-Bi	9	7	39	K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12	8	61	09-2-Bi				
5	14	21	09-2-Bi	9	11	40	11-2-Bi-e	12	10	62	11-2-Bi-f				
6	2	22	K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9	12	41	Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12	13	63	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>				

### 6.10.3.6 Belegungsplan Bibliothek K

x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator	x	y	Nr.	Katalysator
1	6	1	01-1-Bi	5	7		Jol-A-01	9	4	22	10-2	11	14	31	07-2
1	8	2	02-2-Bi	5	10		Jol-A-02	9	6	23	11-2-Bi	11	16	32	08-3-Bi
1	10	3	03-3-Bi	5	12		5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	10	24	12-2	13	3	33	09-2-Bi
1	12	4	04-4-Bi	5	14	13	01-1-Bi	9	12		Jol-A-01	13	5	34	10-2
3	4	5	05-5-Bi	7	2	14	02-2-Bi	9	14		Jol-A-02	13	7	35	11-2-Bi
3	6	6	06-2-Bi	7	4	15	03-3-Bi	9	16		5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	9	36	12-2
3	8	7	07-2	7	6	16	04-4-Bi	11	2	25	01-1-Bi	13	11		Jol-A-01
3	10	8	08-3-Bi	7	8	17	05-5-Bi	11	4	26	02-2-Bi	13	13		Jol-A-02
3	12	9	09-2-Bi	7	10	18	06-2-Bi	11	6	27	03-3-Bi	13	15		5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	14	10	10-2	7	13	19	07-2	11	8	28	04-4-Bi				
5	3	11	11-2-Bi	7	15	20	08-3-Bi	11	10	29	05-5-Bi				
5	5	12	12-2	9	2	21	09-2-Bi	11	12	30	06-2-Bi				

### 6.11 Technische Zeichnungen des Zehnfach-Reaktors

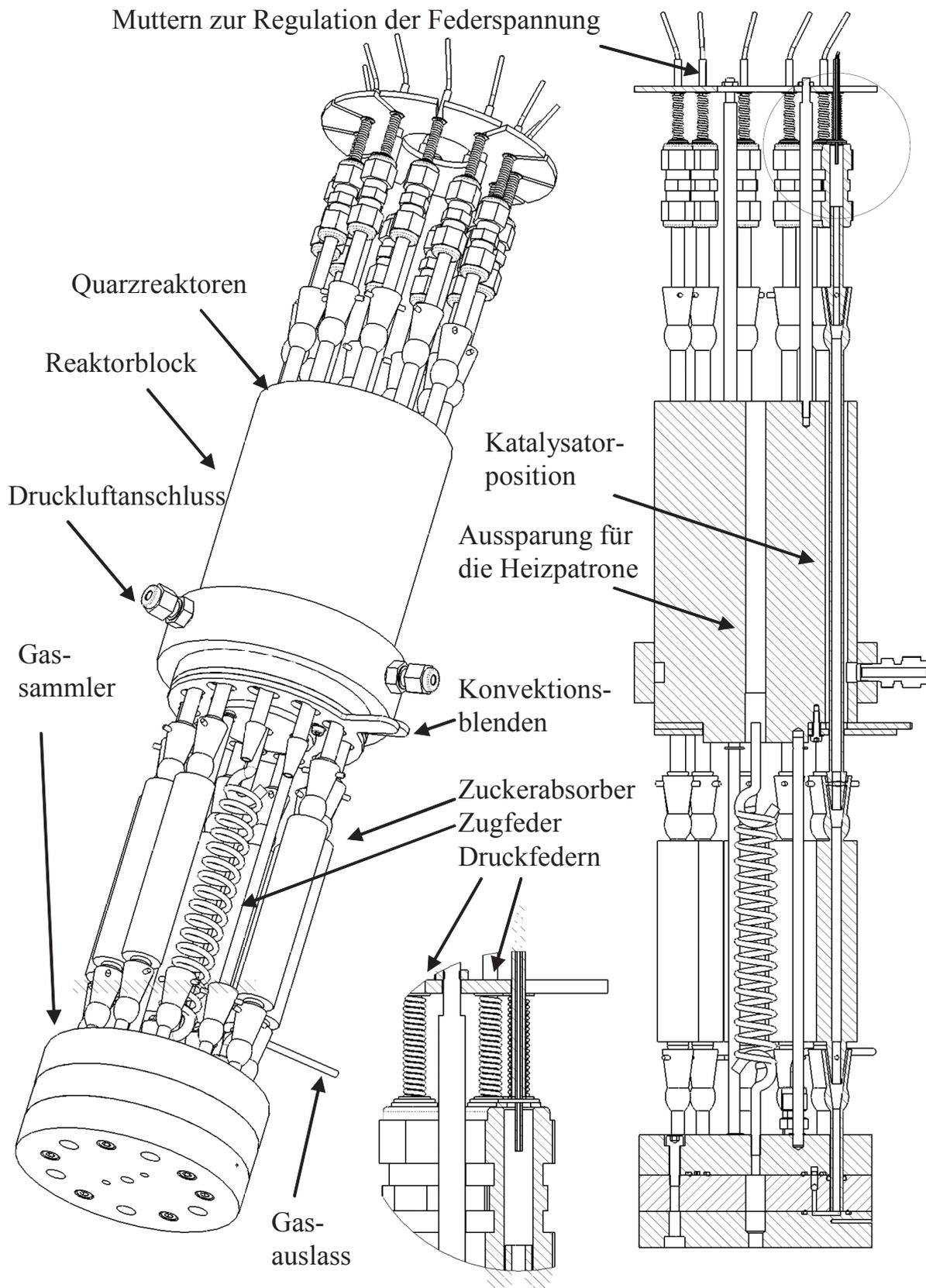


Abbildung 72: Querschnittszeichnung des Zehnfach-Strömungsrohrreaktors

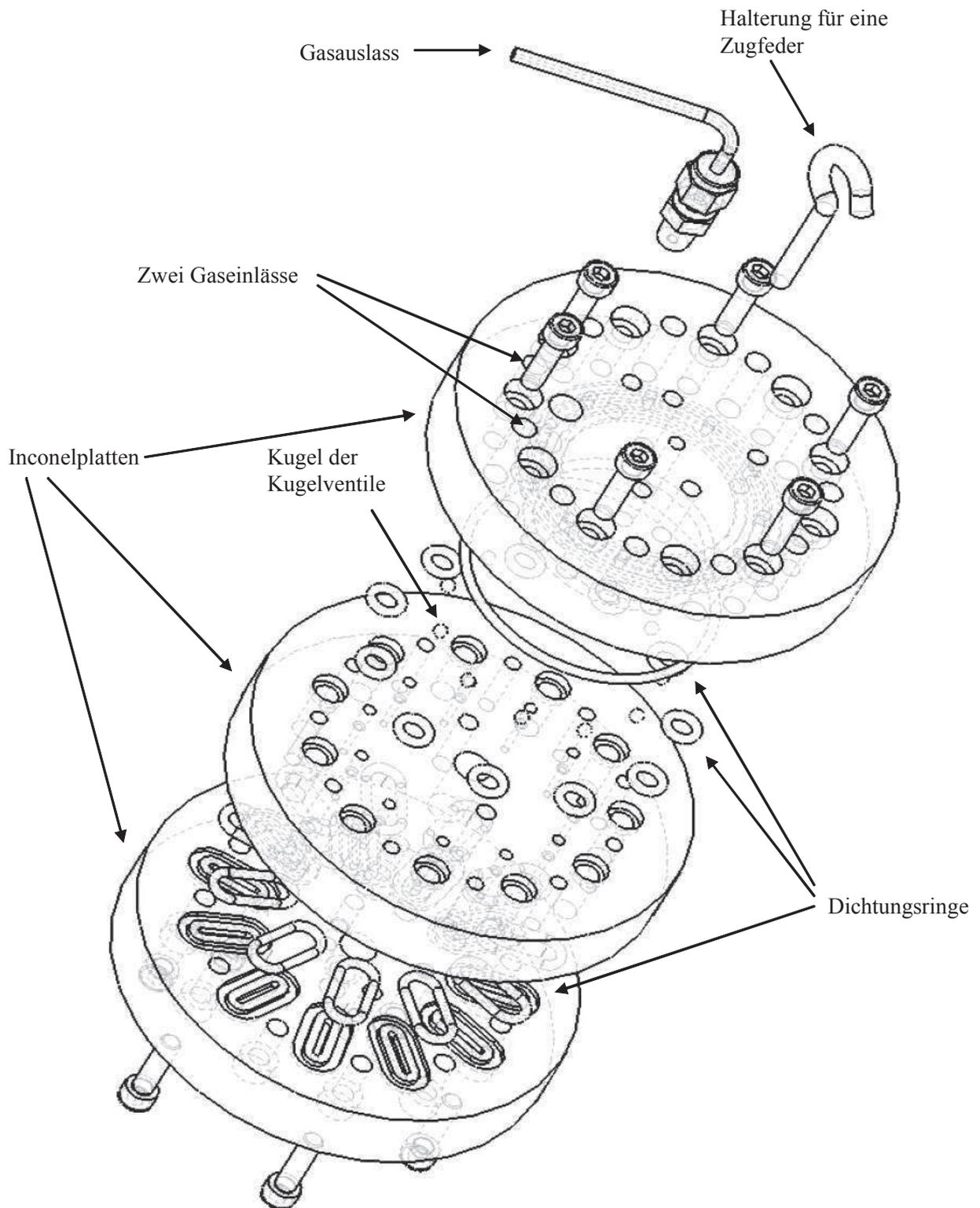


Abbildung 73: Explosionszeichnung des Gassammlers des Zehnfach-Strömungsrohrreaktors