

# Inhaltsverzeichnis

---

## Vorwort

## Symbolverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Thermodynamik chemischer und kristallchemischer Prozesse</b>	<b>1</b>
1.1.	Einführung	1
1.2.	Die chemische Thermodynamik von Gleichgewichtsprozessen	2
1.2.1.	Thermodynamische Gesetze	2
1.2.2.	Thermodynamische Zustandsfunktionen und Formeln für praktische Berechnungen	6
1.2.3.	Kriterien kontinuierlicher Prozesse und deren Gleichgewichtsbedingungen	10
1.2.4.	Grundlegende thermodynamische Gleichungen	12
1.2.4.1.	Innere Energie	12
1.2.4.2.	Enthalpie	14
1.2.4.3.	Entropie	16
1.2.4.4.	Helmholtzsche freie Energie	17
1.2.4.5.	Gibbssche freie Energie	18
1.3.	Ungleichartige thermodynamische Systeme und Funktionen zur Berechnung ihrer Zusammensetzung und ihren Zustandes	19
1.4.	Berechnung des chemischen Gleichgewichts unter isothermen und nichtisothermen Bedingungen	22
1.4.1.	Isotherme Bedingungen	22
1.4.2.	Nichtisotherme Bedingungen	23
1.5.	Thermodynamik der koordinierten Systeme	25
1.5.1.	Einführung	25
1.5.2.	Thermodynamische Zustandsfunktionen	26
1.5.3.	Berechnung der Änderung der Koordinationszahl	28
1.6.	Thermodynamik irreversibler Prozesse	29
1.6.1.	Einführung	29
1.6.2.	Typen industrieller Prozesse	30
1.6.3.	Äußerer und innerer Wärmeaustausch und Entropie	31

1.6.4.	Zusammenhang zwischen der Affinität und der Prozessgeschwindigkeit	34
1.6.5.	Gesetz der "Gegenseitigkeit" von L.Onzager	37
1.7.	Thermodynamik freiwillig und erzwungen ablaufender Prozesse	38
1.7.1.	Beweis des Theorems der Verknüpfung freiwillig und erzwungen ablaufender Prozesse in offenen Phasensystemen	41
1.7.1.1.	Teil I des Theorems	41
1.7.1.2.	Teil II des Theorems	45
2.	<b>Kurze Darstellung der Grundlagen der Kristallchemie von Festkörpern</b>	<b>47</b>
2.1.	Einführung	47
2.2.	Aufbau einer Elementarzelle	48
2.3.	Die Millersche Indizierung der Flächen der Elementarzellen	52
2.4.	Näherungsregeln der Kristallchemie	54
3.	<b>Theorie der Katalyse an Polyedern als Grundlage zur Synthese effektiver Katalysatoren</b>	<b>59</b>
3.1.	Allgemeine Fragen zur Katalyse und zu Katalysatoren	59
3.2.	Die Theorie der Katalyse an Polyedern	65
3.2.1.	Probleme bei der Herstellung aktiver und selektiver Katalysatoren	65
3.2.2.	Regeln der Theorie der Katalyse an Polyedern	66
3.2.3.	Zusammenhang zwischen der Koordination der Kationen in den Polyedern und der Aktivität der Katalysatoren	67
3.2.3.1.	Aktivität der Modifikationen der Metalloxide	71
3.2.4.	Zusammenhang zwischen der Anzahl der aktiven Tetraeder an der Katalysatoroberfläche und der Aktivität	76
3.2.5.	Zusammenhang zwischen den Bindungslängen in den Tetraedern und der Katalysatoraktivität	77
3.2.6.	Zusammenhang zwischen dem Typ der Verknüpfung der Polyeder und der Aktivität	80
3.2.7.	Zusammenhang zwischen der Asymmetrie der Polyeder und der Aktivität von Festkatalysatoren	82
3.2.8.	Zusammenhang zwischen der Natur der Kationen in den Tetraedern und der Aktivität	86

3.2.9.	Zusammenhang zwischen der Oxydationszahl der Kationen in den Polyedern und der Aktivität	87
3.2.9.1.	Regulierung der Oxydationszahl des Kations im Polyeder und der Aktivität	90
3.2.10.	Zusammenhang zwischen der Orientierung der Polyeder an der Katalysatoroberfläche und der Aktivität	98
3.2.11.	Aktivität von Polyedern mit verschiedenartigen Liganden in der Koordinationssphäre	102
3.2.12.	Zusammenhang zwischen der Koordination der Metallatome und der Aktivität der Katalysatoren	108
3.2.13.	Zusammenhang zwischen der Orientierung der Elementarzellen an der Oberfläche und der Aktivität der Katalysatoren	109
<b>4.</b>	<b>Zusammenhang zwischen der polyedrischen Zusammensetzung der Katalysatoren und ihrer Aktivität</b>	<b>113</b>
4.1.	Einführung	113
4.2.	Aktivität von Phasen mit variabler chemischer Zusammensetzung	114
4.2.1.	Amorphe Phasen	114
4.2.2.	Kristalline Phasen	116
4.3.	Zusammenhang zwischen den Phasen von Katalysatoren mit komplizierter Zusammensetzung und ihrer Aktivität	119
4.4.	Spinnelle als katalytisch aktive Phasen	122
4.5.	Dispergierung der aktiven Phasen auf die Träger der Katalysatoren	128
4.6.	Die Farbe als Merkmal zur Bestimmung der aktiven Phase	129
4.7.	Die Aktivität amorph-kristalliner Phasen	131
<b>5.</b>	<b>Beeinflussung der Bildung der aktiven Struktur der Katalysatoren durch äußere Parameter und Bedingungen</b>	<b>136</b>
5.1.	Einführung	136
5.2.	Einfluß der Temperatur auf die chemische Zusammensetzung, die Struktur und die Aktivität der Katalysatoren	136
5.3.	Rekristallisation von Katalysatoren	140
5.4.	Einfluß des Reduktionsprozesses auf den Zustand und die Struktur der Polyeder	142

5.5.	Einfluß des Herstellungsverfahrens eines Katalysators auf seine Phasenzusammensetzung und Aktivität	147
6.	<b>Erhöhung der Selektivität von Katalysatoren durch ihre Promotierung</b>	<b>151</b>
6.1.	Betrachtung allgemeiner Fragen	151
6.2.	Strukturbildende Polyeder	153
6.3.	Promotierung der Polyeder und Beeinflußung der Katalysatorselektivität	154
6.4.	Promotierung der Polyeder mit Hilfe des Reaktionsgemisches	159
6.4.1.	Promotierung mit Olefinen	159
6.4.2.	Promotierung mit Wasser	161
6.4.3.	Promotierung mit $H_2$ , $O_2$ und $N_2$	163
6.4.4.	Promotierung von Katalysatoren mit $CO_2$ -Molekülen	164
6.5.	Promotierung von Katalysatoren mit halogenhaltigen Verbindungen	164
6.5.1.	Promotierung von Alumosilikaten durch gasförmige Halogenwasserstoffe	165
6.6.	Katalysatorpromotierung mit Halogenkohlenwasserstoffen	168
6.6.1.	Aktivierung mit $CCl_4$	168
6.6.2.	Einfluß der Art der halogenhaltigen Zusätze und der Katalysatorzusammensetzung auf den Promotierungsprozeß	173
6.6.3.	Promotierung von Zeolithen	174
6.7.	Aktivierung von Rohstoff und Katalysator beim Prozeß des katalytischen Crackens durch Einstellung einer optimalen Rohstoffzusammensetzung	179
6.8.	Promotierung der Katalysatoren mit Bortrifluorid	180
6.8.1.	Einfluß der $BF_3$ -Menge auf die Aktivität eines Alumosilikatkatalysators	181
6.8.2.	Einfluß der Kalzinierungstemperatur auf die Aktivität von $BF_3$ -promotierten Katalysatoren	183
6.8.3.	Einfluß des Trägers auf den Effekt der Promotierung mit Bortrifluorid	184
6.8.4.	Einfluß der Metallionen im Zeolithgitter auf die Aktivität	185
6.8.5.	Zusammenhang zwischen der Natur der astöchiometrischen Zusatzkomponenten zu $BF_3$ -promotierten Zeolithen und ihrer Aktivität	186

<b>7.</b>	<b>Thermodynamische und kinetische Berechnungsmethoden für Katalysatoren</b>	<b>189</b>
7.1.	Einführung	189
7.2.	Thermodynamik zur Beschreibung der Änderung der Struktur der Polyeder	192
7.3.	Thermodynamik verknüpfter katalytischer Prozesse	198
7.4.	Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der chemischen Affinität	199
7.5.	Thermodynamische Berechnung der optimalen Zusammensetzung komplizierter Katalysatoren	201
7.5.1.	Optimierung des Crackkatalysators	205
7.5.2.	Optimierung von Katalysatoren der hydrierenden Entsulfonylierung	207
7.5.3.	Optimierung von Katalysatoren für die Oxydation und die oxydierende Ammonolyse	207
7.5.4.	Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen	208
7.6.	Kinetik der Katalysatoralterung	209
7.7.	Kinetik der Elektronenumverteilung zwischen den Polyedern	212
7.8.	Energie des elektrostatischen Feldes der Polyeder	215
<b>8.</b>	<b>Verallgemeinertes Quanten-Chemisches Prinzip</b>	<b>218</b>
8.1.	Einleitung	218
8.2.	Formulierung des Verallgemeinerten Quanten-Chemischen Prinzips	219
8.2.1.	Pauliprinzip	220
8.2.2.	Hund'sche Regeln	224
8.2.3.	Erhaltungssätze	228
8.2.3.1.	Energie der Orbitale	228
8.2.3.2.	Symmetrie der Orbitale	229
8.2.4.	Ladungsübereinstimmung wechselwirkender Orbitale	230
8.2.4.1.	Bedeutung des Ladungsvorzeichens der Orbitale für die Wellenfunktion	230
8.3.	Mathematische Grundlagen der quantenchemischen Beschreibung eines Wasserstoffmoleküls	231
8.3.1.	Allgemeine Form der Lösung der Schrödingergleichung	231
8.3.2.	Energetische und wellenmechanische Betrachtung eines bindenden und eines antibindenden $H_2$ -MO	234
8.3.3.	Mathematische Beschreibung der Struktur eines $H_2$ -MO mit der molekularen Wellenfunktion	236

8.4.	Quantenmechanische Beschreibung eines Ethenmoleküls und der Reaktion der Cyclisierung von Ethen	244
8.4.1.	Mathematische Beschreibung eines Ethen-MO im Grundzustand mit der Wellenfunktion	244
8.4.1.1.	Anwendung der Symmetrioperationen auf das MO des Ethens	251
8.4.1.2.	Ermittlung der Knotenzahlen der AO und MO des Ethenmoleküls	253
8.4.2.	Cyclisierung von zwei Ethenmolekülen	258
8.4.2.1.	Betrachtung der Reaktion der Cyclisierung von zwei Ethenmolekülen im Grundzustand	258
8.4.2.2.	Mechanismus der Cyclisierung von zwei Ethenmolekülen	259
8.4.2.2.1.	Umwandlungsmechanismus nach Hoffmann und Woodward	259
8.4.2.2.2.	Mechanismus auf der Grundlage der MO LKAO-Methode	261
9.	Anwendung des Verallgemeinerten Quanten-Chemischen Prinzips bei der Festlegung von Mechanismen katalytischer Reaktionen und bei der Katalysatorwahl	269
9.1.	Einleitung	269
9.2.	Anwendung des Verallgemeinerten Quanten-Chemischen Prinzips zur Formulierung von Mechanismen chemischer Reaktionen und zur Bestimmung des optimalsten Katalysators	270
9.2.1.	Oxydation von Schwefeldioxid in Schwefeltrioxid	270
9.2.2.	Dimerisierung von Isobuten	272
9.2.2.1.	Mechanismus	272
9.2.2.2.	Reaktionsbedingungen, die eine Dimerisierung des Isobutenmoleküls erlauben	274
9.2.3.	Alkylierung von Benzol mit Propen	278
9.2.4.	Hydrierende Entschwefelung	281
9.2.5.	Benzolchlorierung	285
9.3.	Katalysatorselektivität	290
	<b>Literaturquellen</b>	<b>291</b>
	<b>Sachregister</b>	<b>310</b>
	<b>Kurzbiographien der Autoren</b>	<b>313</b>