

Elementarprozesse an Gas/Metall-Grenzflächen^[**]

Von Gerhard Ertl^[*]

In den letzten Jahren wurde eine Reihe physikalischer Methoden zur Untersuchung von Festkörper-Oberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen entwickelt, deren wichtigste in diesem Fortschrittsbericht kurz erläutert werden. Anhand der Adsorption von Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid an Einkristall-Oberflächen kubisch-flächenzentrierter Übergangsmetalle werden die heutigen Vorstellungen über die Chemisorptionsbindung und die sie beeinflussenden Faktoren diskutiert. Als Beispiele chemischer Oberflächenreaktionen dienen die katalytische CO-Oxidation an Palladium und die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Nickel.

1. Einleitung

Ein Atom in der Oberfläche eines Festkörpers nimmt insofern eine Zwischenstellung ein zwischen einem freien Atom und einem Atom im Kristallinneren, als ein Teil der chemischen Valenzen (der sonst zur Kohäsion verwendet wird) unabgesättigt ist. Geeignete aus der Gasphase auf die Oberfläche auftreffende Teilchen können daher neben der allgemein auftretenden van-der-Waals-Wechselwirkung (= physikalische Adsorption) eine chemische Bindung eingehen. Dieses als Chemisorption bezeichnete Phänomen ist offenbar als Primärschritt aller chemischen Oberflächenprozesse anzusehen.

Reaktionen an Oberflächen von Metallen haben eine eminente praktische Bedeutung – es sei hier nur an die heterogene Katalyse oder an die Korrosion erinnert. Trotz erheblicher wissenschaftlicher Aktivität auf diesen Gebieten sind die zugrundeliegenden Elementarschritte noch nahezu ungeklärt, so daß man mangels zuverlässiger Vorhersagen weitgehend auf eine empirische Arbeitsweise angewiesen ist. Die Hauptschwierigkeit im Falle „realer“ Oberflächen besteht darin, daß deren chemisches Verhalten von einer Vielfalt meist unkontrollierba-

rer Parameter (kristallographische Orientierung, Strukturdefekte, Verunreinigungen, Einfluß des Trägermaterials etc.) beeinflusst wird, die sich mit den bisher verfügbaren experimentellen Methoden nicht oder nur schlecht erfassen läßt.

Wesentlich vereinfacht wird die Problematik bei Verwendung von Einkristall-Oberflächen mit einheitlicher Orientierung, die möglichst frei von Fremdatomen sind. Letztere Forderung ist nur unter Ultrahochvakuum (UHV)^[1], d.h. bei Restgasdrücken im Bereich von 10^{-10} Torr, erfüllbar. Für die Untersuchung derartiger Modellsysteme wurden in den letzten Jahren mehrere experimentelle Verfahren entwickelt, die zum Teil recht detaillierte Informationen ergeben. Parallel dazu nahmen in jüngster Zeit die Bemühungen um ein theoretisches Verständnis von Oberflächenphänomenen zu.

2. Untersuchungsmethoden

Zur vollständigen Beschreibung von Oberflächenprozessen gehören unter anderem folgende Informationen: Die qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung der Grenzschicht (einschließlich der molekularen Art adsorbierter Spezies), die geometrische Struktur, die Energie der Bindung zwischen Adsorbent und Adsorbat, Wechselwirkungsenergien zwischen adsorbierten Teilchen, Dipolmomente von Adsorptionskomplexen, die Energieverteilung elektronischer Zustände, Schwingungen, Oberflächendiffusion sowie Kinetik von

[*] Prof. Dr. G. Ertl
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, 8000 München 2

[**] Nach einem Plenarvortrag bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Köln, 8.–12.9.1975.

Ad- und Desorption und von Oberflächenreaktionen. Die entsprechenden Fragen lassen sich mehr oder weniger gut anhand einer Reihe moderner Untersuchungsverfahren beantworten. Die komplette theoretische Analyse der Versuchsdaten stößt jedoch häufig noch auf große Schwierigkeiten, so daß man in manchen Fällen noch weit davon entfernt ist, die im Prinzip vom Experiment gelieferte Information voll ausschöpfen zu können. Umfassendere Aussagen über Oberflächenprozesse sind natürlich nicht vom Einsatz einer einzigen Methode zu erwarten, vielmehr bedarf es hierzu der Kombination verschiedener Techniken. Eine Auswahl der zur Zeit leistungsfähigsten experimentellen Verfahren wird im folgenden vorgestellt.

Thermische Desorptions-Spektroskopie^[2]

Ein im Prinzip einfaches Experiment besteht darin, daß man eine reine Oberfläche bei einer Temperatur, bei der noch keine nennenswerte Desorption stattfindet, während einer bestimmten Zeit einem bestimmten Partialdruck des interessierenden Gases^[*] aussetzt und anschließend im UHV die Temperatur der Probe kontinuierlich erhöht, wobei der Partialdruck der desorbierenden Spezies mit einem Druckmeßgerät (am besten Quadrupol-Massenspektrometer) registriert wird. Abbildung 1 zeigt als Beispiel eine Serie solcher thermischer Desorptionsspektren von einer zuvor unterschiedlichen Dosen von Wasserstoff ausgesetzten Ni(111)-Oberfläche^[3]. Aus Messungen dieser Art können Informationen abgeleitet werden über die Adsorptionskinetik, die Existenz verschiedener Adsorptionszustände, die Adsorptionsenergie, die Reaktionsordnung der Desorption und (bei Verwendung von Isotopengemischen) zur Frage, ob die Adsorption mit einer Dissoziation des Moleküls einhergeht.

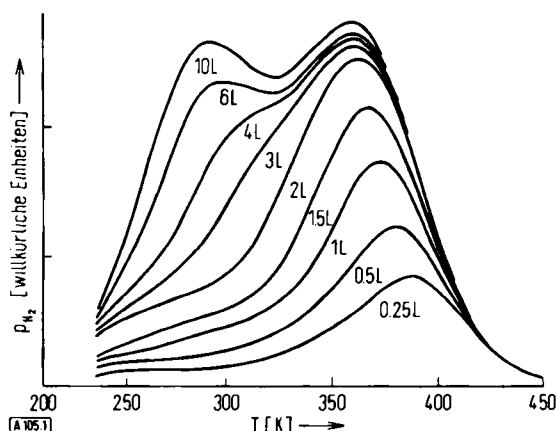


Abb. 1. Thermische Desorptionsspektren für das System $H_2/Ni(111)$ nach unterschiedlicher Belegung [3] ($1\text{ L} = 10^{-6}\text{ Torr} \times \text{s}$).

Änderung der Austrittsarbeit^[4]

Die Austrittsarbeit eines Metalls, d.h. die Mindestenergie, um ein Elektron vom Fermi-Niveau ins Vakuum zu überführen, wird durch Anwesenheit von Dipolschichten auf der Oberfläche – wie sie praktisch stets mit der Bildung adsorbierter Phasen verbunden sind – verändert. Verschiedene Verfahren ermöglichen eine sehr empfindliche Messung dieser Größe

[*] Die gebräuchlichste Einheit hierfür ist $1\text{ L (Langmuir)} = 10^{-6}\text{ Torr} \cdot \text{s}$. Diese Dosis reicht etwa gerade aus, um eine reine Oberfläche vollständig mit einer Adsorptionsschicht zu bedecken, falls jedes auftretende Teilchen adsorbiert wird.

(mit einer Genauigkeit von etwa 1 mV). Hieraus ergibt sich das Dipolmoment der Adsorptionskomplexe und gegebenenfalls dessen Variation mit dem Bedeckungsgrad. Darüber hinaus können derartige Daten nach entsprechender Kalibrierung als bequemes Maß für die Oberflächenkonzentration adsorbierter Teilchen herangezogen werden. Bei Vorliegen eines reversiblen Gleichgewichts zwischen Adsorptionsschicht und Gasphase lassen sich auf diese Weise Adsorptionsisothermen aufstellen, aus denen wiederum mit einfachen thermodynamischen Beziehungen die sogenannten isosteren Adsorptionsenergien ableitbar sind^[5]. Alle in den folgenden Abschnitten angegebenen Adsorptionsenergien wurden so ermittelt.

Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS)^[6]

Diese heutzutage relativ weit verbreitete Technik beruht auf dem Beschuß des Festkörpers mit Primärionen (meist Edelgasen) und der Massenanalyse der dadurch ausgelösten Sekundärionen oder auch Neutralteilchen. Die Methode kann durch Verringerung der Primärstrahl-Stromdichte weitgehend zerstörungsfrei gemacht werden und weist dennoch eine sehr hohe Empfindlichkeit auf. Die grundlegenden Einzelprozesse sind jedoch teilweise recht komplex, was quantitative Rückschlüsse bisher noch sehr erschwert.

Ionen-Rückstreu-Spektroskopie^[7]

Bei dieser Methode wird ein monoenergetischer Ionenstrahl ($E < 10\text{ keV}$) an einer Oberfläche gestreut und die Energie der gestreuten Ionen analysiert. Anhand von Energie- und Impulserhaltungssatz läßt sich zeigen, daß das Energiespektrum der rückgestreuten Ionen einer Massenanalyse der Oberflächenatome äquivalent ist. Diese Massenanalyse bleibt auf die äußerste Atomlage beschränkt, solange die Ionenenergie nicht zu hoch ist. In günstigen Fällen lassen sich hieraus auch strukturelle Informationen über die Position adsorbierter Teilchen erhalten. Die Ionen-Rückstreu-Spektroskopie kann im Prinzip leicht mit anderen Methoden (z.B. LEED und AES) kombiniert werden, hat aber erst wenig Verbreitung gefunden.

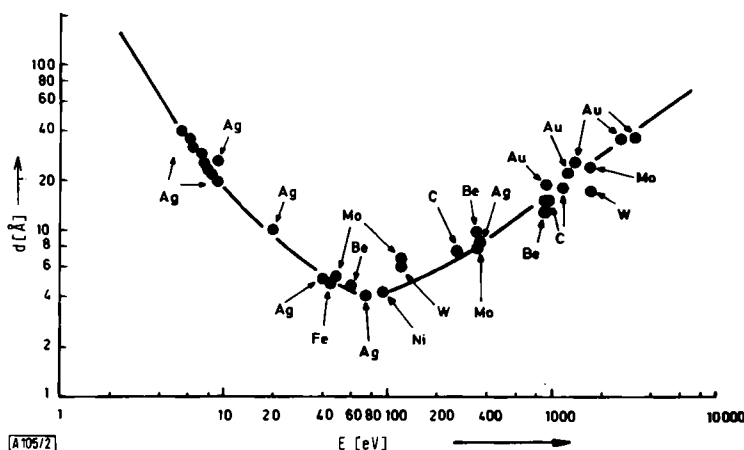


Abb. 2. Mittlere Austrittstiefe (d) von Elektronen aus Metallen als Funktion ihrer Energie [8].

Die weitaus wichtigste Gruppe von Verfahren beruht auf einer Energie- und/oder Richtungsanalyse niederenergetischer Elektronen ($E \leq 1000\text{ eV}$), die bei Anregung mit geeigneter

Primärstrahlung von einer Festkörper-Oberfläche ausgesandt werden^[8]. Die mittlere Austrittstiefe von Elektronen aus Metallen als Funktion ihrer Energie ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Man entnimmt daraus, daß diese Größe (d) zwischen 40 und 400 eV nur ungefähr zwei bis drei Atomlagen beträgt, d.h. derartige Elektronen stammen zu einem großen Teil aus der Oberfläche. Unter den Methoden zur Untersuchung von Oberflächen, die diesen Effekt ausnutzen, kommt der Auger-Elektronenspektroskopie (zur Elementaranalyse), der Beugung niederenergetischer Elektronen (zur Strukturaufklärung) und der Photoelektronen-Spektroskopie (zur Erfassung elektronischer Bindungsenergien sowie von Oberflächen-Orbitalen) am meisten Bedeutung zu. Die apparative Ausrüstung hierfür läßt sich in einem Gerät vereinigen. Nicht verschwiegen soll werden, daß die Wechselwirkung von Elektronen mit Adsorptionsschichten auch zu chemischen Veränderungen oder Desorption führen kann. Dieser an sich unerwünschte Nebeneffekt kann andererseits auch systematisch studiert werden, wie dies bei der Methode der elektronenstoß-stimulierten Desorption (ESD)^[9] der Fall ist.

Auger-Elektronenspektroskopie^[8, 10]

Wird ein Rumpfniveau eines Atoms durch geeignete Primärstrahlung (vorzugsweise ein Elektronenstrahl) ionisiert, so wird das dadurch erzeugte Loch durch Übergang eines Elektrons aus einem höhergelegenen Niveau wieder aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie kann in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz strahlungslos auf ein weiteres (gebundenes) Elektron übertragen werden, welches dann als sogenanntes Auger-Elektron mit entsprechender kinetischer Energie den Festkörper verlassen kann. Bei leichten Elementen und Energien <1000 eV dominiert dieser Effekt stark, was der ihn sich zunutze machenden Untersuchungsmethode einen hohen Grad von Empfindlichkeit verleiht. Das Meßverfahren besteht darin, die Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen zu ermitteln – aus experimentellen Gründen registriert man üblicherweise deren zweite Ableitung d^2N/dE^2 . Die dabei auftretenden Maxima können den im Oberflächenbereich vorliegenden Elementen zugeordnet werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 3a das Auger-Elektronenspektrum einer verunreinigten Nickel-Oberfläche. Die erfaßte Fläche wird hierbei durch den Durchmesser des für die Anregung benutzten Primär-Elektronenstrahls bestimmt und beträgt etwa 1 mm². Der Elektronenstrahl läßt sich aber auch auf einen wesentlich kleineren Fleck fokussieren. Durch zeilenweises Abtasten eines bestimmten Oberflächenbereichs bei festgehaltener Analysatorenergie und gleichzeitiger Steuerung der Helligkeit eines Oszillographenbildes mit der Intensität der betreffenden Auger-Linie sind so laterale Verteilungen einzelner Elemente auf der Oberfläche bestimmbar („Scanning Auger“), wie dies in den Abbildungen 3b und 3c wiedergegeben ist.

Solange ein Element nur in zweidimensionaler Verteilung auf einer Oberfläche vorliegt, ist die Intensität des zugehörigen Auger-Signals in guter Näherung proportional zu seiner Oberflächen-Konzentration. Eine absolute quantitative Analyse ist bisher lediglich nach Eichung möglich und daher eines der wichtigsten noch ungelösten Probleme dieser Methode.

Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)^[8, 11]

Bekanntlich ist einem monoenergetischen Strahl von Teilchen mit dem Impuls mv eine Materiewelle mit der Wellenlän-

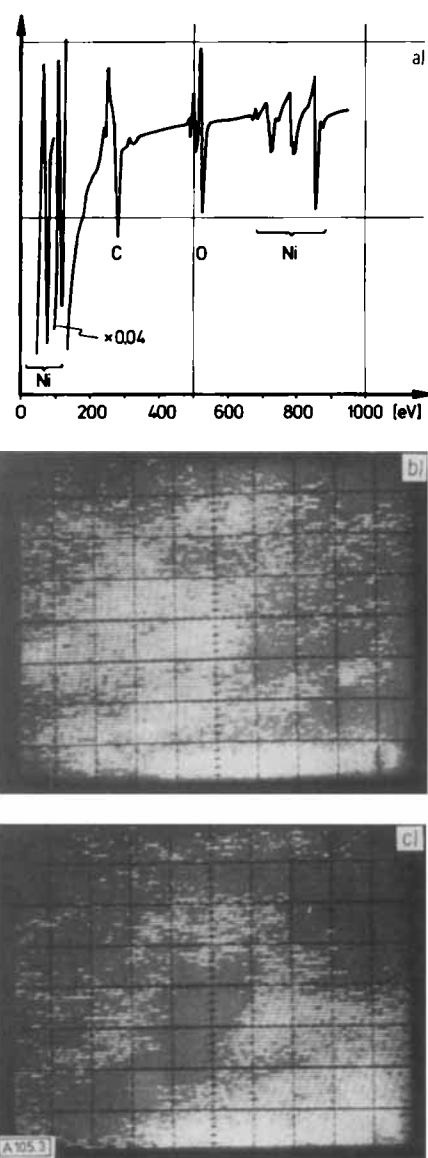


Abb. 3. a) Auger-Elektronenspektrum von einer mit C und O verunreinigten Nickel-Oberfläche. b) und c) „Scanning Auger“-Aufnahmen der lateralen Verteilung der Elemente C bzw. O in einem $1 \times 0.8 \text{ mm}^2$ großen Oberflächenbereich (J. Küppers, unveröffentlicht).

ge $\lambda = h/mv$ zuzuordnen. Für Elektronen mit einer Energie von 150 eV beträgt $\lambda = 1 \text{ Å}$, d.h. es kommt zur Interferenz an Kristall-Oberflächen, wie erstmals 1927 von Davisson und Germer^[12] gezeigt wurde. Die experimentelle Anordnung für das LEED-Verfahren ähnelt in mancher Beziehung der für das Laue-Verfahren bei der Röntgenbeugung: Ein monoenergetischer Elektronenstrahl trifft senkrecht auf eine Einkristall-Oberfläche auf und wird teilweise elastisch zurückgestreut in Richtungen, die durch die Erfüllung der beiden Laue-Bedingungen für die Gitterperiodizität parallel zur Oberfläche festgelegt sind. Wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen führt die dritte Laue-Bedingung (für die Periodizität in der Richtung senkrecht zur Oberfläche) nur zu charakteristischen Veränderungen der Reflexintensitäten mit der Elektronenwellenlänge. Nach Ausfiltern der inelastisch gestreuten Elektronen werden die elastisch gebeugten nachbeschleunigt und erzeugen auf einem Leuchtschirm ein „Beugungsbild“. Die Adsorption von Gasen verursacht zumeist das Auftreten neuer Reflexe. Dies bedeutet, daß die Adsorptionsschicht eine geordnete Struktur bildet, deren Periodizität von der des Substratgitters

abweicht. Aus der Position der Beugungsreflexe ergibt sich in einfacher Weise die Elementarzelle der Oberflächenstruktur, in günstigen Fällen zugleich die Konfiguration der adsorbierten Teilchen relativ zueinander. Eine vollständige Strukturaufklärung – insbesondere die Ermittlung der Abstände zwischen dem Adsorbat und den Oberflächenatomen – anhand der LEED-Intensitäten wird durch die starke Beteiligung von Mehrfachstreuungs-Effekten sehr erschwert. Nach der Entwicklung adäquater theoretischer Formalismen konnte diese schwierige Aufgabe bisher erst an wenigen Beispielen, bei denen adsorbierte Atome einfache Überstrukturen bilden (O, S, Se und Te auf Ni^[13], I/Ag(111)^[14]), gelöst werden. In all diesen Fällen sind die Positionen mit größtmöglicher Koordinationszahl (4 auf der (100)-, 3 auf der (111)-Fläche) die tatsächlich eingenommenen Adsorptionsplätze.

Photoelektronen-Spektroskopie^[15]

Bei Bestrahlung einer Probe mit monochromatischem Licht genügend großer Energie können die besetzten elektronischen Niveaus (mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten) ionisiert werden. Die emittierten Photoelektronen haben (wenn zunächst von Vielteilcheneffekten abgesehen wird) eine kinetische Energie E_{kin} , die aufgrund der Energieerhaltung gegeben ist durch $E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}$. Dabei ist E_{B} die „Bindungsenergie“ des abgelösten Elektrons bezüglich des Vakuum-Niveaus. Im allgemeinen bezieht man die Energieskala auf das Fermi-Niveau des Festkörpers, das sich um die Austrittsarbeit Φ der Probe vom Vakuum-Niveau unterscheidet. Häufig werden die experimentell bestimmaren Bindungsenergien unter Benutzung des Koopmans-Theorems den Orbitalenergien gleichgesetzt. Durch die Vernachlässigung von Relaxations- und Korrelationseffekten können hierdurch jedoch erhebliche Fehler entstehen. Gegenüber dem freien Molekül werden durch die Anwesenheit einer Festkörper-Oberfläche zusätzliche Effekte dieser Art hervorgerufen, deren theoretische und experimentelle Erfassung noch ein weitgehend ungelöstes Problem, jedoch notwendige Voraussetzung ist für eine quantitative Interpretation der durch die Chemisorptionsbindung verursachten Änderungen der Orbitalenergien.

Photoemissions-Spektren werden entweder angeregt durch weiche Röntgenstrahlung (XPS) oder durch UV-Strahlung (UPS). Im ersten Fall bekommt man vorzugsweise Informationen über die Rumpfniveaus. Im Bereich des Valenzbandes auftretende Chemisorptionsniveaus werden mit größerer Empfindlichkeit mittels UPS erfaßt. Zur Anregung wird hierbei meistens He(I)- ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) oder He(II)-Resonanzstrahlung ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$) verwendet. Ein Elektronen-Synchrotron liefert kontinuierliche Strahlung genügender Intensität bei noch höheren Photonenenergien; allerdings wird diese Lichtquelle auf einen kleinen Benutzerkreis beschränkt bleiben^[16].

Während bei UPS-Untersuchungen an Adsorptionsschichten das Hauptaugenmerk bisher der Messung der Energieverteilung der Photoelektronen über einen mehr oder weniger großen Raumwinkel galt, wurden in letzter Zeit auch interessante Veränderungen der Intensitäten mit der Emissionsrichtung festgestellt^[17]. Die theoretische Analyse dieser Effekte befindet sich gegenwärtig in einem Stadium heftiger Entwicklung^[18] und verspricht Aufschlüsse über die räumliche Orientierung der betreffenden Orbitale auf der Oberfläche zu ermöglichen.

3. Mechanismus der Chemisorption

Eine Analyse der in Abbildung 1 gezeigten thermischen Desorptionsspektren für das System $\text{H}_2/\text{Ni}(111)$ läßt die Aussage zu, daß die Desorption einer Reaktion zweiter Ordnung entspricht. Versuche mit einem Gemisch aus H_2 und D_2 ergaben, daß auf der Oberfläche vollständige Äquilibration der Isotope erreicht wird. Beide Beobachtungen führen zum Schluß, daß in diesem Fall Wasserstoff in atomarer Form adsorbiert ist. Die Energie der Ni—H-Bindung beträgt nur 63 kcal/mol, die Dissoziationsenergie von H_2 hingegen 104 kcal/mol. Dies ist sicherlich ein wesentlicher Grund für die Aktivität von Nickel als Hydrierungskatalysator. Die dissoziative Adsorption des H_2 -Moleküls verläuft hierbei ohne meßbare Aktivierungsenergie, obwohl die Spaltung des freien Moleküls 104.2 kcal/mol erfordert. Die Überwindung dieser Potentialschwelle durch die Oberfläche läßt sich schematisch anhand des Potentialdiagramms^[19] von Abbildung 4 veranschaulichen. Danach durchläuft ein H_2 -Molekül bei Annäherung an die Metall-Oberfläche lediglich ein flaches Energieminimum, das der Physisorption entspricht. Ein H-Atom hingegen ist zur Chemisorptionsbindung befähigt, deren Minimum tiefer ist und näher an der Oberfläche liegt. Das Überschneiden der beiden Potentialkurven unterhalb des Energie-Nullpunkts führt zu dissoziativer Adsorption ohne Aktivierungsenergie. Im Falle der Wasserstoff-Adsorption an Kupfer tritt eine meßbare Aktivierungsenergie auf^[20], d. h. hier befindet sich dieser Schnittpunkt offenbar oberhalb der Nulllinie.

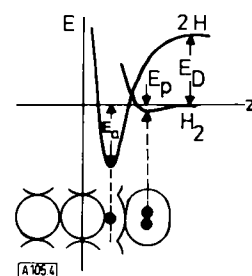


Abb. 4. Potentialdiagramm nach Lennard-Jones [19] für die Adsorption von Wasserstoff an Metallen. E_D : Dissoziationsenergie von H_2 (104 kcal/mol), E_P : Adsorptionsenergie bei physikalischer (molekularer) Adsorption, E_A : Adsorptionsenergie bei atomarer Chemisorption.

Das Zustandekommen der Chemisorptionsbindung zwischen einem H-Atom und einer Metall-Oberfläche sei anhand des Energieniveau-Schemas von Abbildung 5 erläutert. Das Metall wird durch ein Kontinuum elektronischer Zustände repräsentiert, die bis zum Fermi-Niveau E_F besetzt sind. Solange das H-Atom sich in großem Abstand von der Oberfläche aufhält, befindet sich sein 1s-Elektron in einem Zustand mit scharf definierter Energie (Ionisierungsenergie $I = 13.6 \text{ eV}$), die unterhalb des Fermi-Niveaus des Metalls liegt (Austrittsarbeit $\Phi \approx 5\text{--}6 \text{ eV}$). Ein zweites Elektron auf dem 1s-Niveau gewinnt gegenüber dem Vakuum-Niveau aufgrund der Elektron-Elektron-Abstoßung nur noch eine Energie von 0.75 eV, so daß das Affinitätsniveau A oberhalb des Fermi-Niveaus liegt. Daher ist nur ein geringer Ladungsübergang vom Metall zum adsorbierten H-Atom zu erwarten, was auch in dem beobachteten kleinen Dipolmoment von etwa $0.05 \text{ D}^{[3]}$ zum Ausdruck kommt, und die Bindung sollte im wesentlichen kovalent sein. Bei Kopplung des H-Atoms an das Metall wird ein neues Chemisorptions-Niveau entstehen, das gegenüber dem $\text{H}1s$ -

Orbital energetisch verbreitert und verschoben ist. Die Verbreiterung dieses Niveaus kann als Folge des Heisenbergschen Unschärfeprinzips aufgefaßt werden, d. h. durch Tunneln vom und zum Metall besitzt ein Elektron auf dem Chemisorptionsniveau nur eine begrenzte Lebensdauer. Eine etwas andere (aber äquivalente) Betrachtungsweise macht für die Verbreiterung die kontinuierliche Energieverteilung des Satzes von Molekülorbitalen verantwortlich, die aus dem Orbital des adsorbierten H-Atoms und einem geeigneten Satz von Metall-Wellenfunktionen gebildet werden.

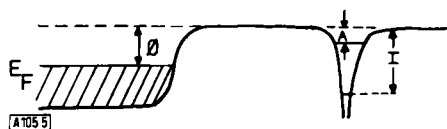


Abb. 5. Energiediagramm für die Wechselwirkung eines H-Atoms (rechts) mit einer Metall-Oberfläche (links).

Die Verschiebung des Niveaus setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen, nämlich einer Energieabsenkung aufgrund der chemischen Bindung, einer Erhöhung aufgrund intraatomarer Coulomb-Wechselwirkung und einer weiteren Erhöhung infolge der attraktiven Wechselwirkung des ionisierten Atoms mit seiner Bildladung im Metall. Als nützliches Konzept kann man die sogenannte lokale Zustandsdichte $\rho(E)$ einführen, die durch die Überlappung der „Adatom“-Wellenfunktion mit den Metall-Wellenfunktionen bei der betreffenden Energie E definiert ist, d. h. die Energieverteilung der durch die Chemisorptionsbindung erzeugten Zustände beschreibt. Diese lokale Zustandsdichte spiegelt sich in erster Näherung direkt wider in der mittels UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) meßbaren Energieverteilung – oder genauer in der durch die Chemisorption gegenüber dem reinen Metall verursachten zusätzlichen Emission^[21]. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die quantitative Analyse solcher Spektren bisher noch auf große theoretische Schwierigkeiten stößt^[8, 15b].

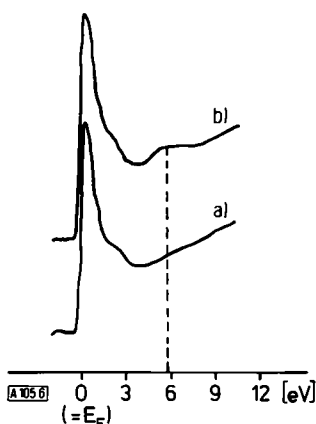


Abb. 6. UV-Photoelektronenspektren ($h\nu = 21.2$ eV) von a) einer reinen und b) der mit Wasserstoff bedeckten Ni(111)-Oberfläche.

Abbildung 6 zeigt UPS-Spektren einer reinen (Kurve a) und einer mit Wasserstoff bedeckten (Kurve b) Ni(111)-Oberfläche^[22]. In Kurve a) erkennt man gleich unterhalb des Fermi-Niveaus ein ausgeprägtes, etwa 2 eV breites Maximum, das von der Emission aus dem Ni-d-Band mit seiner hohen Zustandsdichte herrührt. (Der bei kleineren Energien erneut einsetzende Anstieg ist auf die Emission von Sekundärelektronen

zurückzuführen und nicht auf die Existenz weiterer (tiefliegender) Valenzzustände mit hoher Zustandsdichte.) Nach Adsorption von Wasserstoff beobachtet man ein zusätzliches, relativ breites Maximum bei ca. 6 eV unterhalb E_F (ca. 12 eV unterhalb des Vakuum-Niveaus), das als das oben diskutierte Chemisorptions-Niveau identifiziert wird. Für die Verbreiterung des Niveaus sind möglicherweise noch weitere (Vielteilchen-)Effekte verantwortlich^[23].

Die erste quantitative Theorie für die Chemisorption von Wasserstoff an Übergangsmetallen wurde von Newns^[24] im Rahmen des sogenannten Anderson-Formalismus (siehe unten) entwickelt, wobei lediglich Kopplung des H1s-Niveaus an das metallische d-Band berücksichtigt wurde. Bei Anpassung der Adsorptionsenergie an den experimentellen Wert resultierte ein Chemisorptionsniveau bei ca. 6 eV unterhalb E_F , das also gerade dem beobachteten zusätzlichen Maximum im Photoemissions-Spektrum entspricht. Eine spätere EH-Rechnung (erweiterte Hückel-Theorie) für einen kleinen Cluster von Metallatomen zeigte jedoch, daß für die Wasserstoff-Chemisorption auch das sp-Band eine wesentliche Rolle spielen sollte^[25]. Dies konnte kürzlich mit einer Erweiterung des von Newns benutzten Formalismus unter Einschluß des Ni-sp-Bandes und von Nichtorthogonalitäts-Effekten bestätigt werden^[26]. Das Chemisorptionsniveau sollte demnach etwa 7 eV unterhalb E_F zentriert sein.

Die Theorie der Chemisorption befindet sich gegenwärtig in starkem Fluß. Sie vereinigt wesentliche Elemente der Quantenchemie der Moleküle mit denen der Festkörpertheorie^[27]. Ein wichtiger Aspekt ist, daß das Metall ein offenes System repräsentiert, d. h. ein im Prinzip unerschöpfliches Reservoir von Elektronen bietet. Der einfachste Ansatz basiert auf einem LCAO-MO-Modell in Hartree-Fock-Näherung. Ein entsprechender Formalismus wurde ursprünglich von Anderson^[28] für die Behandlung verdünnter Legierungen aufgestellt und später auf das Chemisorptionsproblem übertragen^[24, 26, 29]. Aus derartigen Rechnungen geht hervor, daß es im Falle starker Chemisorption eine Tendenz zur Bildung eines „Oberflächenmoleküls“ gibt, welches sich aus den adsorbierten Teilchen und einer kleinen Anzahl benachbarter Metallatome zusammensetzt. Letztere sind unmittelbar an der Bindung beteiligt mit elektronischen Zuständen, die vom in Anspruch genommenen Band der Metallelektronen abgespalten sind (wie dies offensichtlich beim System H/Ni(111) der Fall ist). Die Chemisorptionsbindung erhält somit einen deutlich lokalen Charakter, und es liegt ein Vergleich mit ähnlichen Molekülverbindungen nahe (z. B. im Falle der in Abschnitt 4 beschriebenen CO-Adsorption mit entsprechenden mehrkernigen Carbonylkomplexen). Weiterhin ergibt sich daraus eine Rechtfertigung, die Theorie der Chemisorption auf die Behandlung kleiner Cluster zu beschränken. Hierfür bietet sich insbesondere das von Slater und Johnson^[30] entwickelte SCF-X_α-Verfahren an, das schon recht erfolgreich zur Berechnung der Ionisierungsenergien einer Reihe von Systemen angewandt wurde^[31].

Bekanntlich besteht ein wesentliches Problem aller LCAO-MO-Verfahren in der Vernachlässigung von Korrelationseffekten. Eine Erweiterung des Anderson-Modells kann diesem Mangel Rechnung tragen^[32]. Ein anderer Näherungsversuch geht von der Heitler-London(VB)-Methode aus (wo Korrelationseffekte natürlich überbetont werden)^[33]. Der mathematische Aufwand solcher theoretischer Ansätze ist jedoch erheblich größer, auch wird dabei das Bild von Einelektronen-Zuständen verlassen, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit

orbital-spektroskopischen Daten erschwert wird. Hinsichtlich der Vor- und Nachteile einzelner Verfahrensweisen sei auf die verfügbaren Übersichtsartikel^[27] verwiesen.

4. Chemisorption von CO

Kohlenmonoxid ist das Molekül, dessen Adsorptionseigenschaften bisher am genauesten untersucht wurden. Ihre Diskussion wird sich im folgenden auf einige der kubisch-flächenzentrierten Metalle beschränken. Das kompliziertere System CO/Wolfram wurde vor kurzem von Gomer^[34] beschrieben. Eine Zusammenfassung der Befunde bis 1970 stammt von Ford^[35].

Die Adsorptionsenergien von CO auf Nickel betragen 26.5 kcal/mol für die (111)-Fläche^[36] und 30 kcal/mol für die (100)-^[37] sowie die (110)-Fläche^[38]. Diese Werte kommen der Dissoziationsenergie für Ni(CO)₄ von 35 kcal/mol^[39] nahe. Die Analogie zwischen Carbonylverbindung und Adsorptionskomplex zeigt sich auch in anderen Eigenschaften: Adsorption von CO auf Nickel führt zu einer Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit des Metalls um etwa 1.3 eV^[36], was gleichbedeutend ist mit einem Elektronenübergang vom Metall zum Adsorbat. Bei Ni(CO)₄ wurde anhand von ab-initio-SCF-MO-Rechnungen ebenfalls eine Elektronenverschiebung zu den Liganden gefunden, die eine positive Ladung von etwa 0.5 e₀ am Nickelatom hervorrufen soll^[40]. Dieser Elektronenübergang wird einer teilweisen Population des antibindenden 2π*-MOs des CO-Moleküls zugeschrieben, was sich im IR-Spektrum in einer Verschiebung der Frequenz der CO-Streckschwingung nach kleineren Wellenzahlen äußert^[41]. Schließlich erscheint ein Vergleich der Photoelektronen-Spektren von Ni(CO)₄^[42] und auf Nickel adsorbiertem CO^[43] bemerkenswert, die in Abbildung 7 zusammen mit dem Spektrum von

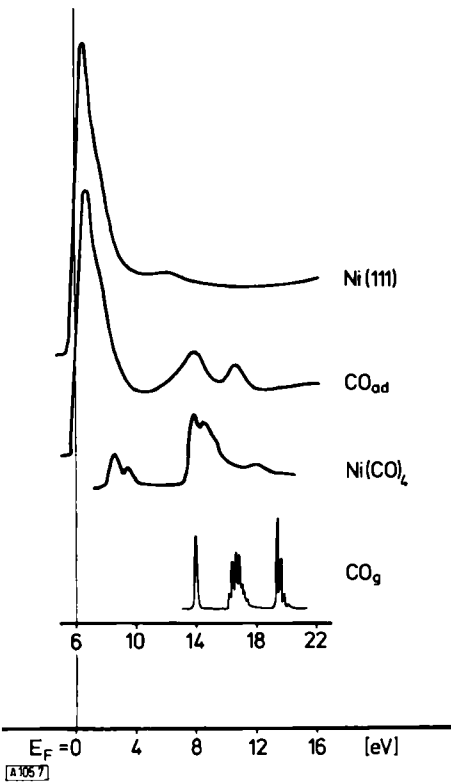


Abb. 7. UV-Photoelektronenspektrum von auf Ni(111) adsorbiertem CO im Vergleich mit den Spektren von Ni(CO)₄ und gasförmigem CO.

gasförmigem CO^[44] wiedergegeben sind. Im zuletzt genannten Fall werden die drei Maxima (mit ansteigender Ionisierungsenergie) den 5σ-, 1π- und 4σ-Orbitalen von CO_g zugeordnet. Beim Ni(CO)₄ wird das erste Maximum von den Ni-d-Elektronen erzeugt, die folgende breite Bande entspricht einer Überlagerung von Orbitalen, die von den 5σ- und 1π-MOs des Liganden abgeleitet sind, und das dritte Maximum rührt vom CO-4σ-Orbital her^[42].

Für die Adsorption von CO an Metallen wurde bereits 1964 von Blyholder^[45] ein Donor-Acceptor-Mechanismus in Analogie zur Bindung in den Carbonylverbindungen vorgeschlagen, wie er durch Abbildung 8 illustriert wird. Danach finden ein Elektronenübergang vom besetzten 5σ-Orbital zum Metall und eine Rück-Donation metallischer d-Elektronen in ein vom antibindenden (zunächst unbesetzten) 2π*-MO abgeleitetes Chemisorptionsniveau statt. Als Folge davon sollte die Energie des 5σ-Orbitals relativ zu der des 1π-Orbitals abgesenkt werden, so daß im UPS-Spektrum diese beiden Niveaus nicht mehr aufgelöst werden können und das breite Maximum bei ca. 8 eV unterhalb E_F verursachen. Obwohl für die spektroskopischen Daten zunächst eine andere Interpretation gegeben wurde^[43a], gilt diese Zuordnung der UPS-Maxima aufgrund neuerer theoretischer^[26, 46] und experimenteller Untersuchungen^[43c, 47] nunmehr als gesichert.

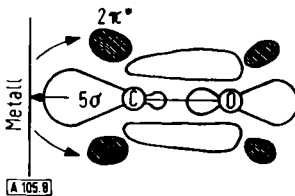


Abb. 8. Donor-Acceptor-Mechanismus für die Adsorption von CO an Metall-Oberflächen.

Wie eine theoretische Studie ergab^[26], sollten bei der Adsorption von CO auf einer Ni(111)-Oberfläche etwa 50 % (d. h. 13 kcal/mol) der Adsorptionsenergie von der Kopplung des 5σ-Orbitals an die metallischen sp-Bänder stammen. Bei der entsprechenden Oberfläche des Nachbarlements Kupfer sollte die Kopplung der d-Elektronen an das 2π*-Orbital nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen, was durch die wesentlich geringere Adsorptionsenergie von etwa 12 kcal/mol^[43d] sowie durch das umgekehrte Vorzeichen des Dipolmoments (d. h. negative Überschußladung auf der Seite des Metalls)^[48] bestätigt wird. In Tabelle 1 sind die CO-Adsorptionsenergien für die (111)-Flächen einer Reihe kubisch-flächenzentrierter Übergangsmetalle zusammengefaßt. Anzumerken ist hierbei, daß in allen Fällen außer bei Silber die Adsorptionsstrukturen durch identische LEED-Überstrukturen, d. h. gleiche Oberflächen-Konfiguration, charakterisiert sind. Die unterschiedlichen Adsorptionsenergien sind also im wesentlichen Ausdruck des „elektronischen“ Faktors, d. h. des Einflusses der elektronischen Eigenschaften des Festkörpers.

Tabelle 1. Adsorptionsenergien [kcal/mol] für CO auf den (111)-Flächen kubisch-flächenzentrierter Metalle [49].

	Ni	Cu
	26.5	12
	Pd	Ag
	34	6.5
	Pt	
	35	
Ir		
33		

Besonders auffällig ist der Unterschied zwischen Pd und Ag. In diesem Zusammenhang ergeben sich interessante Aspekte bei der Verwendung von Legierungen. Abbildung 9 zeigt die Variation der CO-Adsorptionsenergie als Funktion der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit (die ein Maß für den Bedeckungsgrad ist) für Ag/Pd-Legierungen mit verschiedener Oberflächenzusammensetzung^[50]. Man erkennt daraus, daß bei allen Proben E_{ad} bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden den Wert für reines Pd annimmt, daß aber bei höheren Oberflächenkonzentrationen bereits geringe Ag-Gehalte eine drastische Absenkung der Adsorptionsenergie bewirken, d.h. die Oberflächen werden energetisch heterogen. Eine qualitative Erklärung dieser Befunde ergibt sich aus den elektronischen Eigenschaften derartiger Legierungen, wonach – entgegen früheren Ansichten – die Komponenten im wesentlichen ihre elektronische Struktur behalten^[51] (so befinden sich in Cu/Ni-Legierungen auch bei hohen Cu-Gehalten noch unbesetzte d-Zustände an den Orten der Ni-Atome^[52]) und kein gemeinsames („kollektives“) d-Band bilden. Bei allen Experimenten mit Legierungen ist natürlich zu beachten, daß die Zusammensetzung der Oberfläche erheblich von der des Volumens abweichen kann und daher einer gesonderten sorgfältigen Untersuchung bedarf^[53].

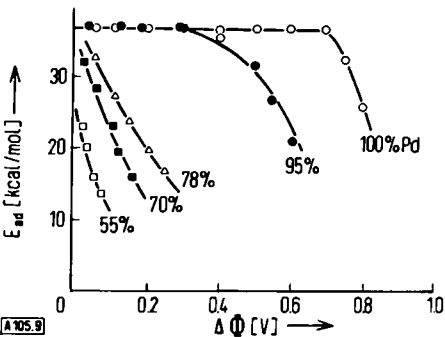


Abb. 9. Adsorptionsenergie für CO auf (111)-Flächen von Ag/Pd-Legierungen unterschiedlicher Oberflächen-Zusammensetzung als Funktion der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit $\Delta\Phi$ [50].

Der „geometrische“ Faktor umfaßt die Änderung der Adsorptionseigenschaften zum einen mit der Position des Adsorbats relativ zur Position der Metallatome bei vorgegebener Einkristall-Oberfläche und zum andern mit der kristallographischen Orientierung, wobei eine natürliche Erweiterung im Einschluß von Strukturdefekten besteht. Diese Aspekte sollen im folgenden anhand der Adsorption von CO auf Palladium^[54] erläutert werden.

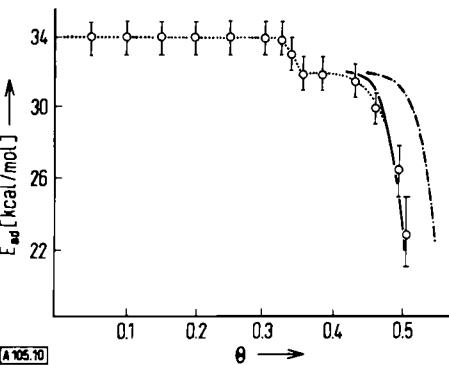


Abb. 10. CO/Pd(111). Adsorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades Θ [55].

Abbildung 10 zeigt die Variation der isosteren Adsorptionsenergie für CO auf Pd(111) als Funktion des Bedeckungsgrades Θ ^[55]. Dabei fällt auf, daß E_{ad} bis $\Theta = 1/3$ konstant bleibt, um dann bei weiterer Erhöhung des Bedeckungsgrades sprunghaft um 2 kcal/mol abzunehmen. Bei $\Theta = 1/3$ weist das LEED-Bild zusätzliche Reflexe einer Überstruktur auf, deren zugehöriges Strukturmodell in Abbildung 11 a wiedergegeben ist. Bis zu diesem Bedeckungsgrad können offenbar alle CO-Moleküle identische, energetisch günstigste Adsorptionsplätze einnehmen, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. (Ob diese Adsorptionsplätze der gezeichneten „Brückenposition“ entsprechen oder Punkten zwischen drei Pd-Atomen zuzuordnen sind, kann noch nicht entschieden werden, ist aber im hier erörterten Zusammenhang ohne Bedeutung). Sobald der Bedeckungsgrad den Wert $1/3$ überschreitet, wird die Elementarzelle der Adsorbatstruktur kontinuierlich komprimiert (vgl. Abb. 11 b). Sättigung der Oberfläche ist durch eine Art dichtester Packung der adsorbierten Moleküle gekennzeichnet, wobei im vorliegenden Fall für deren „Platzbedarf“ ein Durchmesser von etwa 3 Å anzusetzen ist; dieser Wert entspricht ziemlich gut dem van-der-Waals-Durchmesser des CO-Moleküls im Gaszustand^[56]. Die strichpunktierte Kurve in Abbildung 10 für die Abnahme von E_{ad} bei Zunahme von Θ wurde unter Benutzung dieser Daten berechnet und stimmt mit den experimentellen Werten relativ gut überein.

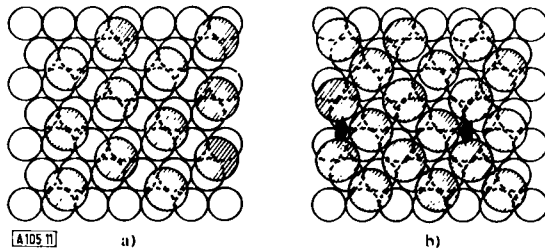


Abb. 11. Strukturmodell für die Konfiguration adsorbierter CO-Moleküle auf einer Pd(111)-Oberfläche: a) $\Theta = 1/3$, b) $\Theta = 1/2$; diese Struktur entsteht durch kontinuierliche Kompression der in a) gezeigten Elementarzelle [55].

Ein ähnliches Verhalten wurde für die Adsorption von CO auf einer Reihe anderer Oberflächen beobachtet^[36, 38, 49b, 49c, 54, 57]. Als weiteres Beispiel sind in Abbildung 12 die Strukturmodelle für die drei geordneten Strukturen von CO auf Pd(110) wiedergegeben, welche sich mit wachsendem Bedeckungsgrad sukzessive bilden^[54]. Außerdem enthält diese Abbildung ein theoretisch ermitteltes Energieprofil für die Variation der Adsorptionsenergie mit der Position des CO-Moleküls relativ zur Lage der Pd-Atome^[26]. (Dieses Energieprofil weicht – wegen des nachträglichen Einschlusses der Kopplung des 5σ -Orbitals an die metallischen s-Elektronen – geringfügig von einem früher publizierten^[29b] ab.) Hiernach befindet sich die energetisch günstigste Position zwischen vier Pd-Atomen. Wegen des Platzbedarfs der CO-Moleküle kann aber nicht jeder derartige Platz besetzt werden, vielmehr findet zunächst ein „Zusammenrücken“ der adsorbierten Teilchen entlang der Furchen in $[110]$ -Richtung bis zu etwa $\Theta = 0.75$ statt. Bei noch weiterer Erhöhung des Bedeckungsgrades werden auch die weniger günstigen Brückenpositionen besetzt, bis Sättigung (Abb. 12c) erreicht wird.

Die generelle Schlußfolgerung aus solchen Beobachtungen ist, daß die CO-Moleküle offenbar nicht an bestimmte Adsorptionsplätze fixiert sind. Vielmehr gibt es auf der Oberfläche relativ geringe Unterschiede in der Adsorptionsenergie, was

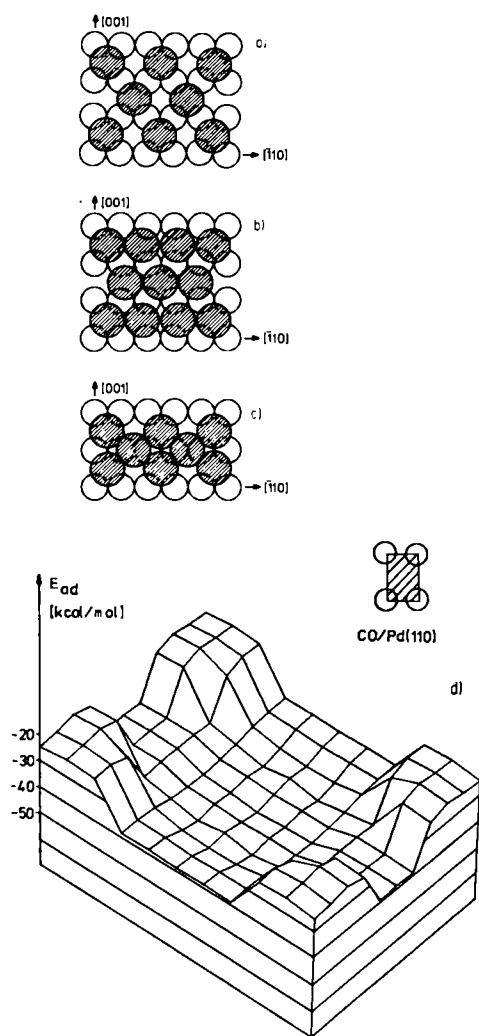


Abb. 12. a)–c) Strukturmodelle für die Konfiguration adsorbierter CO-Moleküle auf einer Pd(110)-Oberfläche [54]: a) $\Theta = 1/2$, b) $\Theta \approx 3/4$, c) $\Theta = 1$. – d) Theoretisches Energieprofil für die Variation der CO-Adsorptionsenergie innerhalb der Elementarzelle der Pd(110)-Oberfläche [26].

einerseits eine relativ hohe Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle ermöglicht, andererseits aber Anlaß ist für die Tendenz, bei Annäherung an die Sättigungsbelegung für die Anordnung einen Kompromiß zu finden zwischen einer dichtesten Packung und der die Energieminima bestimmenden Periodizität des Substratgitters. Hier wird eine Analogie zu den mehrkernigen Carbonylverbindungen deutlich, wo die maximale Anzahl von Liganden ebenfalls im wesentlichen durch deren Platzbedarf bestimmt wird. Außerdem ergaben Untersuchungen mit dynamischer ^{13}C -NMR-Spektroskopie, daß schon bei relativ tiefen Temperaturen die geometrische Fixierung der CO-Moleküle zugunsten rascher Platzwechselvorgänge aufgehoben wird^[58]. Die Tendenz zur Ausbildung dichter Packungen besteht nicht mehr bei kleinen adsorbierten Teilchen wie H, O oder N, wo offenbar durch die starke Beanspruchung der Oberflächenvalenzen für die Chemisorptionsbindung eine Begrenzung der Maximalbelegung erfolgt.

Die Variation der anfänglichen (d. h. auf $\Theta = 0$ extrapolierten) Adsorptionsenergie für CO auf einer Reihe verschieden orientierter Pd-Einkristalloberflächen ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Bemerkenswerterweise ändert sich diese Größe nur um etwa 15 %, obwohl die Zahl nächster Nachbarn der Metallatome von 9 [(111)-Fläche] bis 6 [(311)-Fläche] variiert. Ähnliche Beobachtungen wurden z. B. für die Systeme CO/Ni^[36],

H₂/Ni^[31] und H₂/Pd^[59] gemacht, doch scheint die Basis für eine allgemeine Schlußfolgerung noch zu schmal. Eine interessante Parallele läßt sich allerdings ziehen zu der Erfahrung, daß zahlreiche an „realen“ Katalysatoren ablaufende Reaktionen nicht von der Teilchengröße beeinflußt werden, d. h. also weitgehend unempfindlich gegen die Struktur der Katalysator-Oberfläche sind^[60].

Tabelle 2. Adsorptionsenergien [kcal/mol] für CO auf verschieden orientierten Pd-Einkristalloberflächen.

Fläche	(111)	(100)	(110)	(210)	(311)
E_{ad}	34	36.5	40	35	35.5

Eine Möglichkeit zur Annäherung der als Modellsysteme verwendeten Einkristall-Oberflächen an „reale“ Oberflächen besteht in der Einführung periodischer Anordnungen atomarer Stufen, die mit der LEED-Methode bequem analysiert werden können^[61]. Für die Adsorption von CO an einer gestuften Pd(111)-Oberfläche ergaben sich keine meßbaren Veränderungen der Bindungsenergie^[54], während ein (relativ geringer) Effekt bei der Wasserstoff-Adsorption festgestellt wurde^[59]. Drastische Unterschiede zwischen ebenen und gestuften Pt(111)-Oberflächen wurden von Somorjai et al.^[62] für die Kinetik von Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen gefunden.

Bisher wurde lediglich die Adsorption des undissoziierten CO-Moleküls diskutiert. Trotz der hohen Dissoziationsenergie zerfällt dieses Molekül an Nickel-Oberflächen ziemlich leicht oberhalb 200°C, an Eisen-Oberflächen bereits bei Raumtemperatur. Untersuchungen mit dem System CO/Ni(110)^[63] ergaben, daß hierbei die Kohlenstoffatome sich schließlich zu dünnen Graphitschichten zusammenlagern, die durch Sauerstoff wieder zu CO oxidiert werden können; andererseits können die adsorbierten Sauerstoffatome mit CO zu CO₂ reagieren. Dies macht die Funktionsweise jener Metalle als Katalysatoren für die Einstellung des Boudouard-Gleichgewichts verständlich.

5. Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen und Oberflächenreaktionen

Die im vorhergehenden Abschnitt erörterten Oberflächenkonfigurationen adsorbierter CO-Moleküle können im wesentlichen verstanden werden unter der Annahme direkter („through space“) Wechselwirkungen aufgrund der bei steigendem Bedeckungsgrad einsetzenden gegenseitigen Durchdringung der Elektronenhüllen und der Dipol-Dipol-Abstoßung. Häufig (und insbesondere bei stark gebundenen kleinen Atomen wie H, O oder N) treten jedoch auch weitreichende Wechselwirkungen auf, die indirekter Art („through bond“) sind und auf eine Kopplung über die durch die Chemisorptionsbindung beanspruchten Metallelekttronen zurückzuführen sind. Theoretische Behandlungen dieses Problems^[64] haben gezeigt, daß solchen Wechselwirkungen oszillierender Charakter zukommt, d. h. sie können anziehend oder abstoßend sein. Die adsorbierten Teilchen nehmen dann bevorzugt hochsymmetrische Adsorptionsplätze ein, die durch die Periodizität des Substratgitters vorgegeben sind. Unter Benutzung eines derartigen Gittergas-Modells und unter der Annahme bestimmter Wechselwirkungsenergien lassen sich thermische Desorptionsspektren^[65], die Ausbildung definierter LEED-Überstrukturen^[66] sowie das Auftreten von Ordnungs-Unord-

nungs-Übergängen^[67] simulieren. Letztgenannte Phänomene stellen das zweidimensionale Analogon zu Phasenübergängen dar, wie sie z. B. von geordneten Legierungen oder ferromagnetischen Substanzen bekannt sind, und können anhand der Veränderung der LEED-Intensitäten mit der Temperatur verfolgt werden^[68]. Soweit Daten bisher verfügbar sind, betragen derartige Wechselwirkungsenergien zwischen benachbarten adsorbierten Teilchen höchstens bis zu einigen kcal/mol.

Bei Vorliegen von zwei verschiedenen Teilchensorten A und B auf der Oberfläche können in Analogie zur „normalen“ Mischphasenthermodynamik zwei Grenzfälle unterschieden werden, die letztlich ebenfalls auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen sind^[69]:

- 1. A und B bilden eine geordnete Mischphase (*kooperative Adsorption*), wobei Oberflächenkonfiguration und Bindungsenergien gegenüber den reinen Einkomponenten-Adsorptionsphasen verändert sein können. Ein Beispiel dafür ist das System H+CO auf Ni(111)^[70].
- 2. A und B sind völlig unmischbar (*konkurrierende Adsorption*), d.h. die Oberfläche weist getrennte Domänen der beiden adsorbierten Spezies auf.

Der zweite Fall wurde z. B. bei der Wechselwirkung von Sauerstoff und Kohlenmonoxid mit einer Pd(111)-Oberfläche beobachtet^[55] und macht die Kinetik der stationären CO₂-Bildung plausibel. Die einzelnen Teilschritte dieser Reaktion^[71] sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Teilschritte der katalytischen Oxidation von CO an Palladium.

CO	+	•	⇌	CO _{ad}	
O ₂	+	*	⇌	2 O _{ad}	
O _{ad}	+	CO _{ad}	⇌	CO ₂	Langmuir-Hinshelwood
O _{ad}	+	CO	→	CO ₂	Eley-Rideal
CO _{ad}	+	1/2 O ₂	→	CO ₂	

Hierbei wird O₂ dissoziativ mit einer Adsorptionsenergie von etwa 60 kcal/mol (CO: 34 kcal/mol) auf Bereichen adsorbiert, die noch nicht von CO_{ad} besetzt sind. Aus der Gasphase auf eine mit O_{ad} belegte Oberfläche auftreffende CO-Moleküle reagieren bereits unterhalb Raumtemperatur sehr rasch zu CO₂, welches sofort desorbiert (Eley-Rideal-Reaktion). Umgekehrt inhibiert eine mit CO_{ad} belegte Fläche ($\Theta_{CO} \geq \frac{2}{3}$ der maximalen CO-Bedeckung) vollständig die Adsorption von oder Reaktion mit O₂, obwohl mit der Verdrängung von CO_{ad} ein Energiegewinn verbunden wäre. Befinden sich auf der

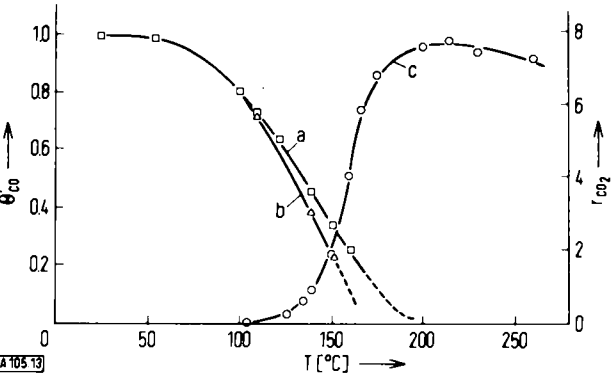


Abb. 13. Katalytische Oxidation von CO an einer Pd(111)-Oberfläche: Stationäre Bildungsgeschwindigkeit r_{CO_2} von CO₂ und relativer CO-Bedeckungsgrad $\Theta_{CO} = \Theta_{CO}/\Theta_{CO,max}$ als Funktion der Temperatur. Kurve a: Θ_{CO} für $p_{CO} = 8 \cdot 10^{-9}$ Torr ohne Anwesenheit von O₂; Kurve b: Θ_{CO} in einem Reaktionsgemisch mit $p_{O_2} = p_{CO} = 8 \cdot 10^{-9}$ Torr; Kurve c: r_{CO_2} (in relativen Einheiten) bei $p_{O_2} = p_{CO} = 8 \cdot 10^{-9}$ Torr [72].

Oberfläche beide Teilchensorten, so nehmen diese getrennte Domänen mit Durchmessern von mindestens 50–100 Å ein. Die Reaktion zwischen O_{ad} und CO_{ad} (Langmuir-Hinshelwood-Reaktion) verläuft etwas langsamer als die Reaktion zwischen O_{ad} und CO und bedarf einer Aktivierungsenergie von 7 kcal/mol^[72]. Als Konsequenz dieser Teilprozesse ist eine stationäre CO₂-Bildung nur dann zu erwarten, wenn infolge thermischer Desorption von CO genügend Oberflächenplätze für die Adsorption von O₂ verfügbar werden. Der Reaktionspartner CO inhibiert also die Reaktion, und seine Desorption wird geschwindigkeitsbestimmend. Abbildung 13 illustriert diesen Sachverhalt anhand von Messungen der stationären Bildungsgeschwindigkeit für CO₂ und der Oberflächenkonzentration von CO_{ad} als Funktion der Temperatur^[72].

Ähnliches gilt für die katalytische CO-Oxidation an Einkristallflächen von Pt^[73], Ru^[74] und Ir^[49b]; Modifikationen sind auf die unterschiedliche Stärke der M—O-Bindung zurückzuführen, die schließlich beim Nickel die Reaktion O_{ad}+CO geschwindigkeitsbestimmend werden läßt^[75].

Die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Nickel repräsentiert einen anderen Typ von Oberflächenreaktionen, der zur Bildung dreidimensionaler Verbindungen (Oxid) führt. Bei Einwirkung von O₂ auf reine Ni(111)- oder Ni(100)-Oberflächen beobachtet man zunächst die Ausbildung von Chemisorptionsstrukturen, deren Elementarzellen in einer einfachen Relation zur Periodizität des Metallgitters stehen^[76, 77]. Im Falle der c2 × 2-Struktur auf Ni(100) wurden ausführliche theoretische Analysen der LEED-Intensitäten durchgeführt^[13]. Danach befinden sich die O-Atome jeweils zwischen vier Ni-Atomen in einem senkrechten Abstand von 0.9 Å. Die Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit zeigt eine geringe negative Überschußladung am Sauerstoffatom an. Das UPS-Spektrum^[78] (Kurve b in Abb. 14) weist ein zusätzliches Maximum bei etwa 5.5 eV unterhalb des Fermi-Niveaus auf, das nach

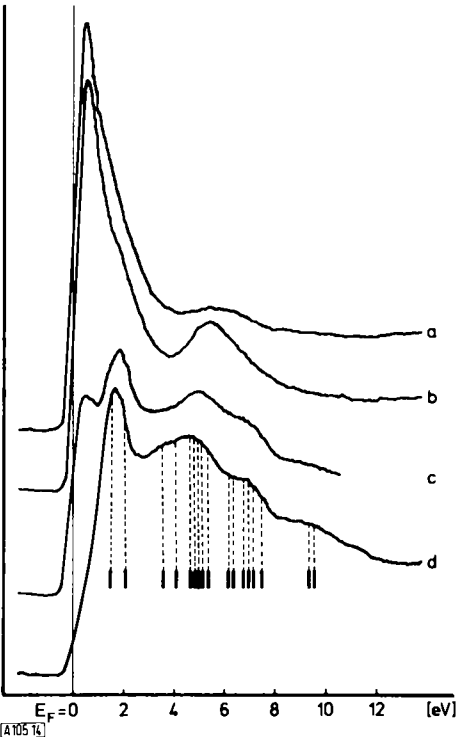


Abb. 14. UV-Photoelektronenspektren ($h\nu = 40.8$ eV) zur Wechselwirkung von O₂ mit einer Ni(111)-Oberfläche [78]. a: Reine Oberfläche; b: mit Sauerstoff-Chemisorptionsschicht; c: Übergang zum Oxid; d: nach Ausbildung einer epitaktischen NiO-Schicht.

Cluster-Rechnungen^[79] auf von O-2p-Zuständen abgeleitete Chemisorptionsniveaus zurückzuführen ist. Offenbar bleibt in diesem Stadium die Energieverteilung der Ni-d-Elektronen im wesentlichen unbeeinflusst.

Nach Sättigung der Chemisorptionsschicht erfolgt die weitere Sauerstoffaufnahme wesentlich langsamer und führt zur Bildung einer nur wenige Atomlagen dicken epitaktischen NiO-Schicht^[77, 78]. Das UPS-Spektrum (Kurve c) weist nun auch im Bereich des Ni-d-Bands drastische Änderungen auf. Das kontinuierliche Aufwachsen einer dicken NiO-Schicht ist sodann das dritte Stadium dieser Reaktion. Im UPS-Spektrum (Kurve d) ist die Emission aus dem metallischen d-Band völlig verschwunden und durch ein Maximum bei etwa 1.7 eV ersetzt, das den d-Zuständen der Ni²⁺-Ionen im NiO zugeordnet wird. Ebenso ist eine grundlegende Veränderung des übrigen Spektrums zu verzeichnen, das in guter Übereinstimmung mit den Anregungsenergien ist, die für einen NiO₂⁰⁻-Cluster berechnet wurden^[80]. Der Übergang zum Oxid macht sich auch in einer diskontinuierlichen Veränderung der Bindungsenergie der Ni-2p-Elektronen bemerkbar^[81]. Insgesamt folgt daraus, daß Sauerstoff-Chemisorptionskomplex und Oxid zwei deutlich voneinander unterscheidbare Phasen sind, deren Transformation nicht mit einer kontinuierlichen Variation des Valenzzustandes oder der Struktur einhergeht.

6. Schlußbemerkungen

Die in dieser Übersicht aufgeführten Beispiele bieten lediglich einen Ausschnitt der schon vorhandenen Information und sollten vor allem deutlich machen, wie weit mit den heute verfügbaren Techniken Einblicke in die chemischen Vorgänge an Metalloberflächen erhalten werden können. Neben der Weiterentwicklung der experimentellen und theoretischen Untersuchungsmethoden wird die wichtigste Aufgabe in der Zukunft darin bestehen, eine Brücke von den Modellsystemen zu den Verhältnissen in der Praxis zu schlagen.

Eingegangen am 17. Oktober 1975 [A 105]

- [1] P. A. Redhead, J. P. Hobson u. E. V. Kornelsen: The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum. Chapman and Hall, London 1968; N. W. Robinson: The Physical Principles of Ultrahigh Vacuum Systems and Equipment. Chapman and Hall, London 1968.
- [2] D. A. King, Surf. Sci. 47, 384 (1975); D. Menzel in R. Gomer: Interactions on Metal Surfaces. Springer-Verlag, Berlin 1975, S. 102.
- [3] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl u. M. Neumann, J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974).
- [4] J. C. Rivière in M. Green: Solid State Surface Science, Vol. 1. Marcel Dekker, New York 1969; A. G. Knapp, Surf. Sci. 34, 289 (1973).
- [5] P. W. Palmberg u. J. C. Tracy, Surf. Sci. 14, 274 (1969).
- [6] A. Benninghoven, Surf. Sci. 28, 54 (1971); 35, 427 (1973); H. W. Werner, ibid. 47, 301 (1975).
- [7] D. P. Smith, Surf. Sci. 25, 171 (1971); W. Heiland u. E. Taglauer, J. Vac. Sci. Technol. 9, 620 (1972); H. Niehus u. E. Bauer, Surf. Sci. 47, 222 (1975); H. H. Brongersma u. T. M. Buck, ibid. 53, 649 (1975).
- [8] G. Ertl u. J. Küppers: Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [9] D. Menzel, Surf. Sci. 47, 370 (1975); T. E. Madey u. J. T. Yates, J. Vac. Sci. Technol. 8, 525 (1971).
- [10] C. C. Chang in P. F. Kane u. G. B. Larrabee: Characterization of Solid Surfaces. Plenum Press, New York 1974, S. 509.
- [11] J. B. Pendry: Low Energy Electron Diffraction. Academic Press, New York 1974; M. B. Webb u. M. G. Lagally, Solid State Phys. 28, 302 (1973); C. B. Duke, Adv. Chem. Phys. 27, 1 (1974); E. Bauer in R. Gomer: Interactions on Metal Surfaces. Springer-Verlag, Berlin 1975, S. 227.
- [12] C. J. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927).
- [13] J. E. Demuth, D. W. Jepsen u. P. M. Marcus, Phys. Rev. Lett. 31, 540 (1973); 32, 1182 (1974); Surf. Sci. 45, 733 (1974); C. B. Duke, N. O. Lipari u. G. E. Laramore, J. Vac. Sci. Technol. 11, 180 (1974); M. A. van Hove u. S. Y. Tong, ibid. 12, 230 (1975); S. Andersson u. J. B. Pendry, Solid State Commun. 16, 563 (1975).
- [14] F. Forstmann, W. Berndt u. P. Büttner, Phys. Rev. Lett. 30, 17 (1973).
- [15] a) C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11, 212 (1974); D. Menzel, ibid. 12, 313 (1975); b) E. W. Plummer in R. Gomer: Interactions on Metal Surfaces. Springer-Verlag, Berlin 1975, S. 144; c) D. A. Shirley, J. Vac. Sci. Technol. 12, 280 (1975); B. Feuerbacher, unveröffentlicht; D. E. Eastman, unveröffentlicht.
- [16] D. E. Eastman, D. W. Grobmann, J. L. Freeouf u. M. Erbudak, Phys. Rev. B9, 3472 (1974); T. Gustafsson, E. W. Plummer, D. E. Eastman u. J. L. Freeouf, Solid State Commun. 17, 391 (1975); C. Kunz: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. Pergamon, Oxford 1975, S. 753.
- [17] B. J. Wacławski, T. V. Vorburger u. R. J. Stein, J. Vac. Sci. Technol. 12, 301 (1975); W. F. Egelhoff u. D. L. Perry, Phys. Rev. Lett. 34, 93 (1975); B. Feuerbacher u. N. E. Christensen, Phys. Rev. B10, 2373 (1974); J. C. Fuggle, M. Steinkilberg u. D. Menzel, Chem. Phys. 11, 307 (1975).
- [18] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 32, 1203 (1974); A. Liebsch u. E. W. Plummer, Faraday Discuss. Chem. Soc. 58, 19 (1974); J. W. Gadzuk, Phys. Rev. B10, 5030 (1974); Surf. Sci. 53, 132 (1975); J. B. Pendry, unveröffentlicht.
- [19] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28, 28 (1932).
- [20] M. J. Cardillo, M. Balooch u. R. E. Stickney, Surf. Sci. 50, 263 (1975).
- [21] J. W. Gadzuk, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2, 851 (1974).
- [22] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, Surf. Sci., im Druck.
- [23] W. Brenig, Z. Phys. B20, 55 (1975).
- [24] D. M. Newns, Phys. Rev. 178, 1123 (1969).
- [25] D. J. M. Fassaert, H. Verbeek u. A. van der Avoird, Surf. Sci. 29, 501 (1972).
- [26] G. Doyen, Dissertation, Universität München 1975; G. Doyen u. G. Ertl, unveröffentlicht.
- [27] T. B. Grimley, Progr. Surf. Membr. Sci. 9, 71 (1975); S. K. Lyo u. R. Gomer in R. Gomer: Interactions on Metal Surfaces. Springer-Verlag, Berlin 1975, S. 41; J. W. Gadzuk in J. M. Blakely: Surface Physics of Crystalline Materials. Academic Press, New York 1975; E. Drauglis u. R. J. Jaffee: The physical basis of heterogeneous catalysis. Plenum Press, New York 1975 (Beiträge von J. R. Schrieffer, T. B. Grimley, K. H. Johnson, W. Kohn u. a.); T. N. Rhodin u. D. L. Adams in N. B. Hannay: Surface Chemistry of Solids. Plenum Press, New York, im Druck.
- [28] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
- [29] a) T. B. Grimley, J. Vac. Sci. Technol. 8, 31 (1971); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1003 (1971); J. Phys. C3, 1934 (1970); T. B. Grimley u. C. Pisani, ibid. C7, 2831 (1974); J. W. Gadzuk, Surf. Sci. 43, 44 (1974); S. K. Lyo u. R. Gomer, Phys. Rev. B10, 4161 (1974); b) G. Doyen u. G. Ertl, Surf. Sci. 43, 197 (1974); c) T. L. Einstein u. J. R. Schrieffer, Phys. Rev. B7, 3629 (1973).
- [30] J. C. Slater: The Self-consistent Field for Molecules and Solids. McGraw-Hill, New York 1974; K. H. Johnson, Adv. Quantum Chem. 7, 143 (1973).
- [31] K. H. Johnson u. R. P. Messmer, J. Vac. Sci. Technol. 11, 236 (1974); Surf. Sci. 42, 341 (1974).
- [32] W. Brenig u. K. Schönhammer, Z. Phys. 267, 201 (1974).
- [33] J. R. Schrieffer u. R. Gomer, Surf. Sci. 25, 315 (1971); R. H. Paulson u. J. R. Schrieffer, ibid. 48, 329 (1975).
- [34] R. Gomer, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2, 213 (1974).
- [35] R. R. Ford, Adv. Catal. 21, 51 (1970).
- [36] K. Christmann, O. Schober u. G. Ertl, J. Chem. Phys. 60, 4719 (1974).
- [37] J. C. Tracy, J. Chem. Phys. 56, 2736 (1972).
- [38] H. H. Madden, J. Küppers u. G. Ertl, J. Chem. Phys. 58, 3401 (1973); T. N. Taylor u. P. J. Estrup, J. Vac. Sci. Technol. 10, 26 (1973).
- [39] F. A. Cotton, A. K. Fischer u. G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 81, 800 (1959).
- [40] I. H. Hillier u. V. R. Saunders, Mol. Phys. 22, 1025 (1971).
- [41] M. L. Hair: Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. Marcel Dekker, New York 1967.
- [42] I. H. Hillier, M. F. Guest, B. R. Higginson u. D. R. Lloyd, Mol. Phys. 27, 215 (1974).
- [43] UPS-Spektren für adsorbiertes CO auf poly- und einkristallinen Ni-Oberflächen wurden in einer Reihe von Arbeiten publiziert und unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander: a) D. E. Eastman u. J. K. Cashion, Phys. Rev. Lett. 27, 1520 (1971); b) D. E. Eastman u. J. E. Demuth, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2, 827 (1974); G. E. Becker u. H. D. Hagstrum, J. Vac. Sci. Technol. 10, 31 (1973); R. W. Joyner u. M. W. Roberts, J. C. S. Faraday 1 70, 1819 (1974); P. J. Page u. P. M. Williams, Faraday Discuss. Chem. Soc. 58, 80 (1974); c) T. Gustafsson, E. W. Plummer, D. E. Eastman u. J. L. Freeouf, Solid State Commun. 17, 391 (1975); d) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, ibid. 17, 613 (1975).
- [44] D. W. Turner, A. D. Baker, C. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley, London 1970.
- [45] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964).
- [46] G. Blyholder, J. Vac. Sci. Technol. 11, 865 (1974); I. P. Batra u. P. S. Bagus, Solid State Commun. 16, 1097 (1975); L. S. Cederbaum, W. Doncke, W. von Niessen u. W. Brenig, Z. Phys. B21, 381 (1975).

- [47] J. C. Fuggle, M. Steinkilberg u. D. Menzel, *Chem. Phys.* 11, 307 (1975).
 [48] J. Pritchard, *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 895 (1972).
 [49] a) Ni: K. Christmann, O. Schober u. G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 60, 4719 (1974); Cu: H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, *Solid State Commun.* 17, 613 (1975); Pd: G. Ertl u. J. Koch, *Z. Naturforsch.* 28a, 1906 (1970); Ag: G. McElhiney, H. Papp u. J. Pritchard, *Surf. Sci.* 54, 617 (1976); b) Ir: J. Küppers u. A. Plagge, *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 259 (1976); c) Pt: M. Neumann, M. Streit u. G. Ertl, unveröffentlicht.
 [50] K. Christmann u. G. Ertl, *Surf. Sci.* 33, 254 (1972).
 [51] S. Hufner, G. K. Wertheim, R. L. Cohen u. J. H. Wernick, *Phys. Rev. Lett.* 28, 488 (1972); S. Hufner, G. K. Wertheim u. J. H. Wernick, *Phys. Rev. B* 8, 4511 (1973).
 [52] G. Ertl u. K. Wandelt, *Phys. Rev. Lett.* 29, 218 (1972).
 [53] P. van der Plank u. W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 7, 300 (1967); 12, 2775 (1968); F. L. Williams u. M. Boudart, *ibid.* 30, 438 (1973); J. J. Burton, E. Hyman u. D. G. Fedak, *ibid.* 37, 106 (1975); C. R. Helms, *ibid.* 36, 114 (1975).
 [54] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch u. E. E. Latta, *Surf. Sci.* 43, 462 (1974).
 [55] G. Ertl u. J. Koch in F. Ricca: *Adsorption-Desorption Phenomena*. Academic Press, New York 1972, S. 345.
 [56] J. Corner, *Proc. Roy. Soc. London A* 58, 737 (1946).
 [57] J. C. Tracy u. P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.* 51, 4852 (1969); G. Ertl u. J. Koch, *Z. Phys. Chem. Frankfurt am Main* 69, 323 (1970); J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.* 56, 2736, 2748 (1972).
 [58] H. Vahrenkamp, *Chem. Unserer Zeit* 8, 112 (1974).
 [59] H. Conrad, G. Ertl u. E. E. Latta, *Surf. Sci.* 41, 435 (1974).
 [60] M. Boudart, *Adv. Catal.* 20, 153 (1969).
 [61] B. Lang, R. W. Joyner u. G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 30, 440, 454 (1972).
 [62] D. R. Kahn, E. E. Petersen u. G. A. Somorjai, *J. Catal.* 34, 294 (1974); K. Baron, D. W. Blakely u. G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 41, 45 (1974).
 [63] H. H. Madden u. G. Ertl, *Surf. Sci.* 35, 211 (1973).
 [64] T. B. Grimley, *Proc. Phys. Soc. London* 90, 751 (1967); T. B. Grimley u. M. Torrini, *J. Phys. C* 6, 868 (1973); T. L. Einstein u. J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. B* 7, 3629 (1973).
 [65] C. G. Goymour u. D. A. King, *J. C. S. Faraday I* 69, 749 (1973); D. L. Adams, *Surf. Sci.* 42, 12 (1974).
 [66] G. Ertl u. J. Küppers, *Surf. Sci.* 21, 61 (1970); G. Ertl u. M. Plancher, *ibid.* 48, 364 (1975).
 [67] G. Doyen, G. Ertl u. M. Plancher, *J. Chem. Phys.* 62, 2957 (1975).
 [68] P. J. Estrup in G. A. Somorjai: *The structure and chemistry of solid surfaces*. Wiley, New York 1969; J. C. Buchholz u. M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 35, 442 (1975).
 [69] G. Ertl in E. Drauglis, R. D. Gretz u. R. J. Jaffee: *Molecular Processes on Solid Surfaces*. McGraw-Hill, New York 1969, S. 147.
 [70] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, *Proc. VIth Int. Congr. Catal. London 1976*, im Druck.
 [71] G. Ertl u. J. Koch, *Proc. Vth Int. Congr. Catal. Palm Beach 1972*, North Holland, Amsterdam 1973, S. 969.
 [72] G. Ertl u. M. Neumann, *Z. Phys. Chem. Frankfurt am Main* 60, 127 (1974).
 [73] H. P. Bonzel u. R. Ku, *Surf. Sci.* 33, 91 (1972).
 [74] T. E. Madey, H. A. Engelhardt u. D. Menzel, *Surf. Sci.* 48, 304 (1975).
 [75] H. H. Madden, J. Küppers u. G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 58, 3401 (1973).
 [76] J. E. Demuth u. T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* 45, 249 (1974).
 [77] P. H. Holloway u. J. B. Hudson, *Surf. Sci.* 43, 123, 141 (1974).
 [78] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers u. E. E. Latta, *Solid State Commun.* 17, 497 (1975).
 [79] I. P. Batra u. O. Robaux, *Surf. Sci.* 49, 653 (1975).
 [80] R. P. Messmer, C. W. Tucker u. K. H. Johnson, *Surf. Sci.* 42, 341 (1974).
 [81] G. Ertl u. K. Wandelt, *Z. Naturforsch.* 29a, 768 (1974).

Mechanistische Aspekte der Olefin-Metathese

Von Nissim Calderon, E. A. Ofstead und W. A. Judy^[*]

In diesem Aufsatz werden Anschauungen über die Art des Übergangszustands bei der Olefin-Metathese diskutiert. Die früher angenommene paarweise Umordnung ist kürzlich angezweifelt worden. Metathese-Studien sowohl an acyclischen als auch an cyclischen Olefinen legen einen Kettenmechanismus nahe, bei dem die Umwandlung eines Carbens in einen Metallocyclus für die Umalkylierung verantwortlich sein könnte. Einige Katalysator-Systeme, die bei terminalen Olefinen nur eine niedrige Metathese-Aktivität zeigen, führen in Mischungen von terminalen Olefinen und Olefinen mit innenständiger Doppelbindung dagegen selektiv zu gekreuzten Produkten. Kritische Experimente zeigen, daß terminale Olefine bevorzugt einer schnellen regenerativen Metathese unterliegen. Einige Ergebnisse deuten darauf hin, daß die strengsten sterischen Anforderungen an das β -C-Atom gestellt werden; einleuchtende Gründe für diese sterische Forderung gibt es jedoch nicht.

1. Einleitung

Die Metathese ist eine katalytische Reaktion, die dazu führt, daß Gemische der Olefine $RCH=CHR$ und $R'CH=CHR'$ teilweise in $RCH=CHR'$ übergehen.

Die Ergebnisse von Schlüsselexperimenten, mit deren Hilfe die Bindungsbruchstelle bei der Olefin-Metathese^[1-3] ermittelt wurde, lösten eine ausgedehnte Suche nach einem Mechanismus aus, der allen Aspekten dieser bemerkenswerten neuen katalytischen Reaktion gerecht wird. Will man einen katalytischen Prozeß im atomaren Bereich zusammenhängend beschreiben, so müssen im Idealfall festgelegt werden: a) die Struktur der katalytisch wirksamen Stelle, b) logistische Aspek-

te, d. h. es muß nachgewiesen werden, auf welchem Weg die eintretenden Reaktanden die austretenden Produkte ersetzen, und c) die Art des Übergangszustands und die genauen elektronischen Veränderungen entlang der Reaktionskoordinate.

Bei Prozessen, die durch Übergangsmetalle begünstigt werden, ist es schwierig, die katalytisch wirksame Stelle zu charakterisieren. Die Olefin-Metathese wird durch viele verschiedenartige Katalysatoren begünstigt; dazu gehören homogene oder heterogene Ein- und Mehrkomponenten-Systeme unter Beteiligung von Metallen, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten können. Deswegen ist es eigentlich unmöglich, eine bestimmte Struktur als die „wahre“ Beschreibung der katalytisch wirksamen Stelle zu deklarieren.

Die Bedeutung von Liganden-Austausch-Vorgängen für die logistischen Aspekte der Olefin-Metathese ist einleuchtend. Ein hervorstechendes Merkmal gewisser Metathese-Katalysatoren ist deren Fähigkeit, schnelle Reaktionen selbst bei sehr niedrigen Konzentrationen zu ermöglichen. Die üblichen, ex-

[*] Dr. N. Calderon, E. A. Ofstead und W. A. Judy
 The Goodyear Tire & Rubber Co., Research Division
 Akron, Ohio 44316 (USA)
 551. Mitteilung