

Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse **

Von Gerhard Ertl *

Trotz der enormen praktischen Bedeutung der heterogenen Katalyse blieb die Forschung auf diesem Gebiet lange Zeit stark von der Empirie geprägt. Dank der rapiden Entwicklung oberflächenphysikalischer Methoden lassen sich aber nunmehr die Elementarschritte im atomaren Bereich erfassen und ihre zugrundeliegenden Prinzipien verstehen. Nach der Analyse der Oberfläche eines technischen Katalysators werden definierte Einkristall-Oberflächen als Modellsysteme eingesetzt. Mit dem Rastertunnelmikroskop ist eine direkte Abbildung der Oberflächen mit atomarer Auflösung möglich; elektronenspektroskopische Methoden liefern detaillierte Informationen über die Bindungszustände der adsorbierten Teilchen und ihre Beeinflussung durch Katalysator-Zusätze (Promotoren). Die erfolgreiche Anwendung dieser Strategie soll anhand der Aufklärung des Mechanismus der Ammoniak-Synthese illustriert werden. Katalytische Reaktionen in einem Strömungsreaktor sind offene Systeme fernab vom Gleichgewicht und können daher zu räumlicher und zeitlicher Selbstorganisation führen. In diesem Fall ist der Reaktionsumsatz trotz konstanter Bedingungen nicht notwendigerweise stationär, sondern kann sich periodisch bis hin zu chaotischem Verhalten verändern, wobei es zur Musterbildung auf der Oberfläche kommt.

1. Einleitung

1835 von *Berzelius* eingeführt, blieb der Katalyse-Begriff bis zum Ende des 19. Jahrhunderts teilweise heftig umstritten, bis durch *W. Ostwald* die endgültige Definition über die Beschleunigung einer chemischen Reaktion erfolgte. Wie dies aber der Katalysator bewirkt, ist auch heute noch vielfach unklar, und dementsprechend wird die von *A. Mittasch* um 1909 eingeführte Strategie des Katalysator-„Screening“ bei technischen Anwendungen immer noch in großem Umfang praktiziert: Zwischen 1909 und 1912 führte *Mittasch* bei der Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens ca. 6500 Aktivitätsmessungen an rund 2500 verschiedenen Katalysatoren durch^[1] – mit durchschlagendem Erfolg, denn die damals gefundene Rezeptur wird auch heute noch in im wesentlichen unveränderter Form industriell eingesetzt. Für *Fritz Haber* dagegen war die Frage des Katalysators mit der Aufindung von Osmium und Uran erledigt; doch es war bald evident, daß eine großtechnische Anwendung dieser Elemente wohl kaum in Frage kam.

Mittasch ließ sich von der Vorstellung leiten, daß „bei der katalytischen Ammoniak-Bildung intermediär irgendwie Nitride, wenn auch solche labiler Art, entstehen“^[2]. Im Zusammenhang mit der Entdeckung der erhöhten Aktivität von Mischkatalysatoren (Promotorwirkung), die erstmals in einer Patentanmeldung vom 9. Januar 1910 beschrieben wurde^[3], spekulierte er, „daß der Stickstoff von dem einen Bestandteil, der Wasserstoff vom andern labil aufgenommen und aktiviert wird. Infolge der innigen Vermischung beider Bestandteile kommt dann stark reaktionsfähiger Stickstoff mit gleichartigem Wasserstoff zusammen und bildet leicht Ammoniak, das ausgestoßen wird“. Etwas kleinlaut mußte er jedoch eingestehen, „daß es sich dabei doch nur um ein

rohes Modell handelt, wobei uns die theoretische Betrachtung noch sehr im Stich läßt“^[4].

Diese Aussagen sind nicht nur Ausdruck intellektueller Neugier, sondern zeigen auch, daß *Mittasch* erkannt hatte, daß die Situation – trotz der erzielten Erfolge – auch unter praktischen Aspekten unbefriedigend bleibt, solange kein besseres Verständnis der zugrundeliegenden atomaren Vorgänge verfügbar ist. Nur bei einem besseren Verständnis kann man hoffen, eines Tages den jeweils für einen gewünschten Zweck optimalen Katalysator „maßzuschneidern“. Dabei muß im Hinblick auf den praktischen Einsatz aber stets berücksichtigt werden, daß neben der eigentlichen chemischen Aktivität weitere Eigenschaften wie Diffusionsverhalten, Standfestigkeit und mechanische Stabilität entscheidende Faktoren sind, die die Situation insgesamt weiter komplizieren und dafür sorgen, daß es für eine bestimmte Reaktion den Katalysator wohl kaum je geben wird.

Dank der Entwicklung einer Reihe leistungsfähiger oberflächenphysikalischer Methoden und der damit verbundenen Vertiefung des theoretischen Verständnisses ist es in den letzten Jahren gelungen, der Beantwortung der primären Frage – wie lassen sich die einer katalytischen Reaktion zugrundeliegenden Elementarprozesse charakterisieren – deutlich näherzukommen. Dieser Beitrag wird über einige Aspekte der erzielten Fortschritte berichten.

Da Reaktionen in der Technik mit recht komplexen Katalysatoren unter Bedingungen (hohe Drücke) ablaufen, die den direkten in-situ-Einsatz der meisten der erwähnten experimentellen Methoden ausschließen („pressure gap“), hat sich folgende stufenweise Strategie als zweckmäßig und erfolgreich erwiesen:

1. Die Eigenschaften der Oberfläche, insbesondere die chemische Zusammensetzung und die Verteilung der Elemente, können erheblich von denen des Volumens abweichen. Daher müssen zunächst die Oberfläche und insbesondere die katalytisch aktiven Zentren eines technischen Katalysators detailliert charakterisiert werden. Ein besonderes Problem kann durch den erwähnten pressure gap auftreten, d. h. Untersuchungen unter den Reaktionsbedingungen der Technik sind erheblich erschwert. Nach dieser Charakterisierung

[*] Prof. Dr. G. Ertl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 1000 Berlin 33

[**] Nach einem Vortrag anläßlich der Verleihung der A.-Mittasch-Medaille beim Kolloquium zum 125jährigen Bestehen der BASF am 24. September 1990 in Ludwigshafen.

werden hinsichtlich Struktur und chemischer Zusammensetzung vereinfachte Modellsysteme herangezogen, die vor allem auch eine gezielte Veränderung dieser Parameter ermöglichen. Zweckmäßigerweise verwendet man hierzu wohldefinierte Einkristall-Oberflächen. Natürlich handelt man sich hierbei einen „materials gap“ ein, so daß später im einzelnen zu prüfen ist, inwieweit die Eigenschaften von realem Katalysator und Modellsystem übereinstimmen.

2. Die Untersuchung der Energetik und Dynamik der Wechselwirkung zwischen den an der Reaktion beteiligten Molekülen und den Modell-Oberflächen sowie der Strukturen der Chemisorptionsphasen, die dabei entstehen, ist das eigentliche Kernstück des „surface science approach“. Sie führt zum mikroskopischen Reaktionsmechanismus und zur Kinetik der Elementarschritte.

3. Mit den (möglichst vollständigen) Informationen über den Reaktionsmechanismus können im Prinzip ein kinetisches Schema entwickelt und damit der stationäre Reaktionsumsatz als Funktion der externen Parameter (Temperatur, Partialdrücke etc.) berechnet werden. Der Erfolg des Modells ist dann letztlich an der Übereinstimmung zwischen berechneten (d. h. vorausgesagten) und experimentell bestimmten Reaktionsumsätzen zu messen.

Obwohl die skizzierte Strategie bisher vollständig erst in zwei Fällen (CO-Oxidation und NH_3 -Synthese) erfolgreich realisiert wurde, wurde damit ihre prinzipielle Tragfähigkeit belegt. Abgesehen davon liefert bereits die Aufklärung von Teilaspekten eine Fülle wichtiger Informationen, die für praktische Anwendungen relevant werden können.

2. Von realen Katalysatoren zu Einkristall-Oberflächen

Technische Katalysatoren sind hinsichtlich der Struktur und chemischen Zusammensetzung ihrer Oberfläche in der Regel sehr komplexe Systeme. Dies wird aus Abbildung 1

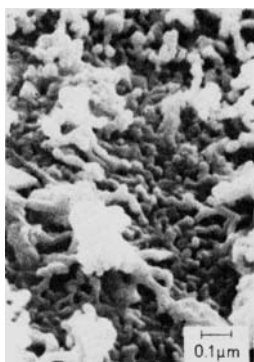


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächentopographie eines technischen Katalysators für die Ammoniak-Synthese [5].

ersichtlich, die eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des für die Ammoniak-Synthese verwendeten S6-10-Katalysators der BASF zeigt^[5]. Die Topographie weist ein Netzwerk von Katalysatormaterial und Poren mit typischen Durchmessern von wenigen hundert Ångström auf; diese lockere Struktur spiegelt sich auch in der relativ hohen spezifischen Oberfläche von etwa $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wider. Das Aus-

gangsmaterial ist Magnetit Fe_3O_4 , das während der Aktivierung zu metallischem Eisen reduziert wird, mit Zusatz von Al_2O_3 (+ CaO) und K_2O in geringen Konzentrationen. Wie von *Mittasch* entdeckt^[3], tragen diese Promotoren wesentlich zur Erhöhung der Aktivität bei. Bei den mit der Aktivierung des Katalysators verbundenen komplexen festkörperchemischen Reaktionen^[6] bildet das Aluminium in Form ternärer Oxide eine Art Fachwerk, welches das Zusammen-sintern der Fe-Partikel verhindert, und wirkt auf diese Weise als struktureller Promotor.

Die sehr ungleichmäßige Verteilung der Elemente über die Katalysator-Oberfläche wird aus den an mehreren Punkten aufgenommenen Auger-Elektronenspektren in Abbildung 2

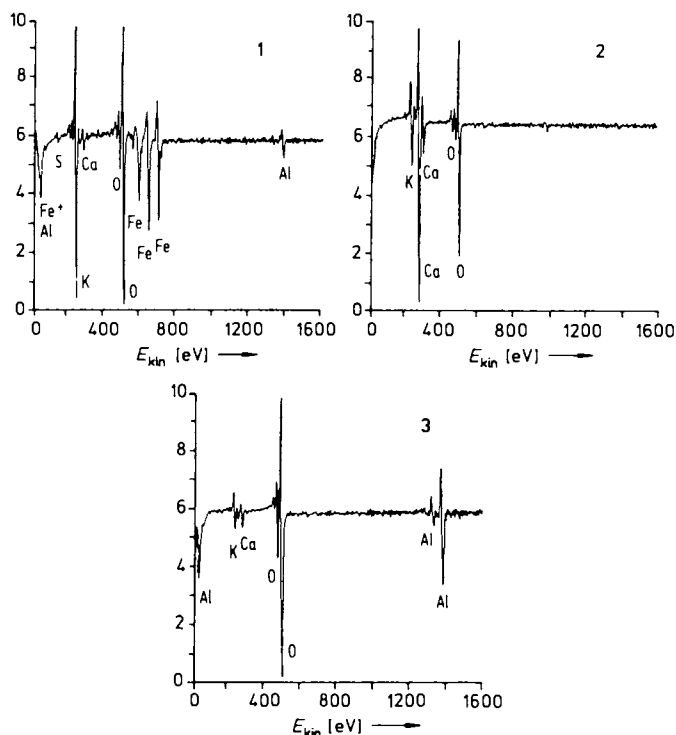


Abb. 2. Auger-Elektronenspektren von drei Stellen auf der Oberfläche eines Katalysators für die Ammoniak-Synthese [5]. E_{kin} = kinetische Energie der Elektronen.

ersichtlich. Bei der Stelle 1 handelt es sich um einen katalytisch aktiven Bereich mit beträchtlichen Konzentrationen an Fe und K (+O), während die Stelle 2 im wesentlichen aus CaO und die Stelle 3 aus Al_2O_3 besteht. Die lateral aufgelöste chemische Zusammensetzung der Oberfläche zeigen die „Auger maps“ von Abbildung 3. Bemerkenswerterweise befindet sich Kalium immer an den Stellen, an denen auch Eisen anzutreffen ist. Obwohl die Gesamtkonzentration von Kalium nur etwa 0.5% beträgt, bedeckt es aufgrund seiner starken Tendenz zur Segregation aus dem Volumen zu etwa 30% die metallische Eisen-Oberfläche und wirkt dort als elektronischer Promotor. Präziser ausgedrückt: Die katalytisch aktive Oberfläche besteht aus metallischem Eisen, auf dem in Submonolagen-Quantität eine zweidimensionale K + O-Phase (mit etwa 1:1-Stöchiometrie) chemisorbiert ist; es handelt sich dabei mit Sicherheit um keine der bekannten Volumenverbindungen des Kaliums, da diese unter den Reaktionsbedingungen instabil sind.

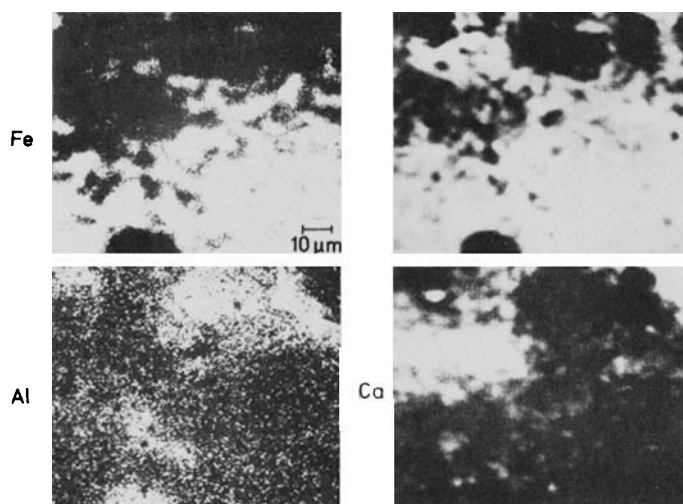


Abb. 3. Auger maps für die laterale Verteilung der Elemente Fe, K, Al und Ca auf der Oberfläche eines Ammoniak-Katalysators [5].

Abbildung 4 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahme höchster Auflösung von einem aktivierten Katalysator-Teilchen, zusammen mit einer Elektronenbeugungsaufnahme von einer ausgewählten Stelle. Letztere belegt den einkristallinen Charakter dieser Stelle und kann eindeutig als von einer (111)-Fläche von α -Eisen stammend identifiziert werden^[6]. Bei der genauen Inspektion der TEM-Aufnahme lassen sich die Netzebenen erkennen, und es wird deutlich, daß der aktive Katalysator im wesentlichen

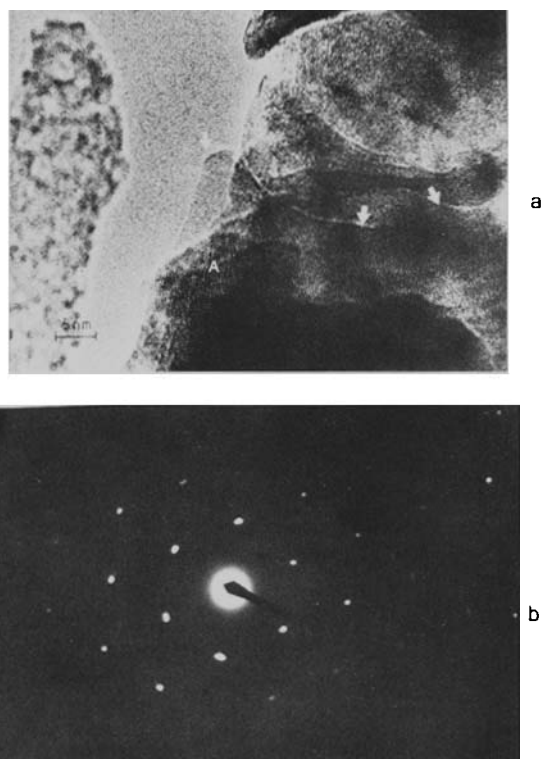


Abb. 4. a) TEM-Aufnahme eines Ammoniak-Katalysators. Der dunklere Bereich zeigt die Netzebenen eines Plättchens aus α -Fe mit (111)-Orientierung. Die Pfeile markieren die Begrenzung dieses Plättchens innerhalb eines Stapels weiterer Plättchen mit anderer Orientierung. Der hellere Bereich auf der linken Seite ist amorpher Kohlenstoff von der Halterung. b) Zugehöriges Elektronenbeugungsbild, das als von einem Fe-Einkristall mit (111)-Orientierung stammend identifiziert werden kann [6].

aus kleinen Fe-Einkristalliten besteht, deren äußere Oberfläche (wie wir vorhin gesehen haben) teilweise mit einer K + O-Schicht belegt ist.

Diese Untersuchungen legten nahe, als geeignete Modellsysteme reine Fe-Einkristall-Oberflächen verschiedener Orientierung (zum Studium des Einflusses der atomaren Struktur der Oberfläche) zu verwenden und später durch gezielte Dotierung mit Kalium den Einfluß des elektronischen Promotors zu untersuchen^[7].

Derartige Einkristall-Proben weisen Oberflächen von höchstens etwa 1 cm^2 auf, so daß Messungen des Reaktionsumsatzes einer katalytischen Reaktion experimentell sehr anspruchsvoll sind. Erfolgreiche Messungen dieser Art wurden dennoch von Somorjai et al. in einem stöchiometrischen $\text{N}_2:\text{H}_2$ -Gemisch bei 20 bar Gesamtdruck und 500°C durchgeführt^[8]. Dabei wurde gefunden, daß die Aktivität in der Sequenz (111) -> (100) -> (110)-Fläche um mehr als zwei Größenordnungen abnimmt, d.h. stark von der Struktur beeinflusst wird. Aber selbst die Fe(111)-Oberfläche weist noch eine recht geringe Aktivität auf: die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein auf die Oberfläche auftreffendes N_2 -Molekül diese als NH_3 verläßt, ist lediglich von der Größenordnung 10^{-6} .

Die direkte Erfassung der an die Oberfläche gebundenen Chemisorptionskomplexe mit oberflächenphysikalischen Methoden erfordert, wie bereits erwähnt, den Übergang zu sehr niedrigen Drücken ($\leq 10^{-3}$ mbar). Ob die bei hohen Drücken gebildeten Oberflächenspezies auch noch im Hochvakuum stabil sind, hängt von der Temperatur und der Stärke der Chemisorptionsbindung ab, was im einzelnen zu untersuchen ist. Die Überwindung des pressure gap bietet aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten, wenn mit der nötigen Sorgfalt vorgegangen wird.

3. Elementarprozesse bei der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Oberflächen

Konzeptionell kann eine chemische Reaktion aufgefaßt werden als Bewegung eines Systems von Atomen entlang einer Reaktionskoordinate, auf der sich die Energie wie in Abbildung 5 schematisch dargestellt verändert. Die lokalen

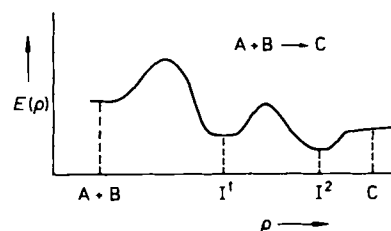


Abb. 5. Schematische Veränderung der Energie bei einer chemischen Umsetzung ($A + B \rightarrow C$) entlang der Reaktionskoordinate ρ . I = Zwischenverbindung.

Minima entsprechen den Kern-Konfigurationen der Zwischenverbindungen, die Maxima den Übergangszuständen; sie werden jeweils durch Aufbringen der zugehörigen Aktivierungsenergie überwunden. Die Eigenschaften der Zwischenverbindungen und die Geschwindigkeiten der jeweili-

gen Transformationen ergeben den Reaktionsmechanismus; ihre Kenntnis ermöglicht die Voraussage des gesamten Reaktionsumsatzes. Außer für die einfachsten Reaktionen in der Gasphase ist man von einer vollständigen theoretischen Berechnung noch weit entfernt und daher auf möglichst detaillierte experimentelle Informationen angewiesen.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen sind die Elementarprozesse von der in Abbildung 6 skizzierten Art: Ein auf die Oberfläche auftreffendes Molekül kann gebunden (chemisorbiert) werden, umgekehrt kann diese Bindung durch thermische Aktivierung wieder gelöst werden – das Molekül desorbiert. Die Kopplung an die Oberfläche kann auch zu einer Bindungsspaltung innerhalb des Moleküls führen (dissoziative Chemisorption), Desorption erfolgt dann über die Rekombination der Bruchstücke auf der Oberfläche. Schließlich kann es zur Bildung neuer Bindungen auf der Oberfläche und als Folge davon zur Desorption andersartiger Moleküle kommen.

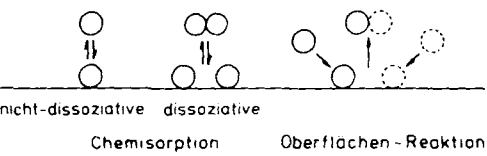


Abb. 6. Elementarprozesse bei der Wechselwirkung zwischen Molekülen und einer Festkörper-Oberfläche.

Offensichtlich ist die Erfassung der Chemisorptionskomplexe einschließlich der Dynamik ihrer Bildung und Transformation der Schlüssel für das Verständnis der Elementarprozesse bei einer heterogen katalysierten Reaktion. Hierfür steht inzwischen eine Vielfalt experimenteller Methoden zur Verfügung^[9], die in jüngster Zeit in besonders spektakulärer Weise um die von *Binnig* und *Rohrer* erfundene Rastertunnelmikroskopie (STM) erweitert wurde^[10]. Abbildung 7

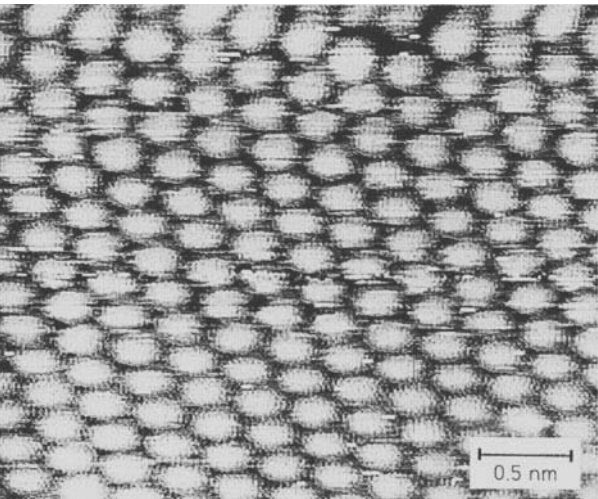


Abb. 7. Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Al(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung [11].

zeigt eine mit dieser Technik erhaltene direkte Abbildung einer Al(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung^[11]. In Abbildung 8 ist dieselbe Oberfläche mit drei chemisorbierten

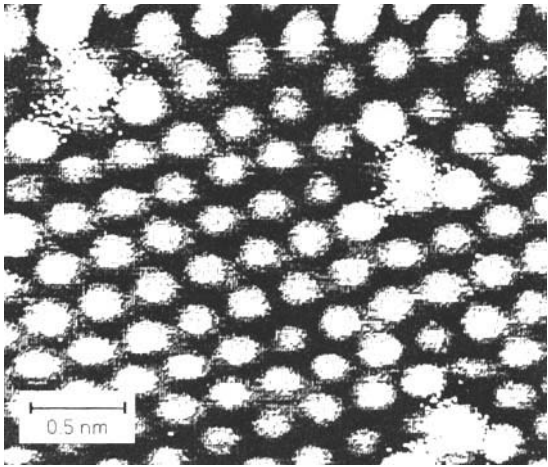


Abb. 8. Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Al(111)-Oberfläche mit drei chemisorbierten C-Atomen, die als diffuse helle Flecken jeweils über einem Dreieck aus benachbarten Substrat-Atomen zu erkennen sind [12].

C-Atomen gezeigt^[12]. Man erkennt, daß letztere definierte Adsorptionsplätze einnehmen, auf denen sie von drei benachbarten Atomen des Substrats koordiniert sind.

In der Regel gibt es Wechselwirkungen zwischen benachbarten chemisorbierten Teilchen, die häufig Anlaß zur Bildung geordneter zweidimensionaler Phasen sind. Als Beispiel zeigt Abbildung 9 eine Serie von STM-Aufnahmen einer Cu(110)-Oberfläche mit wachsendem Bedeckungsgrad

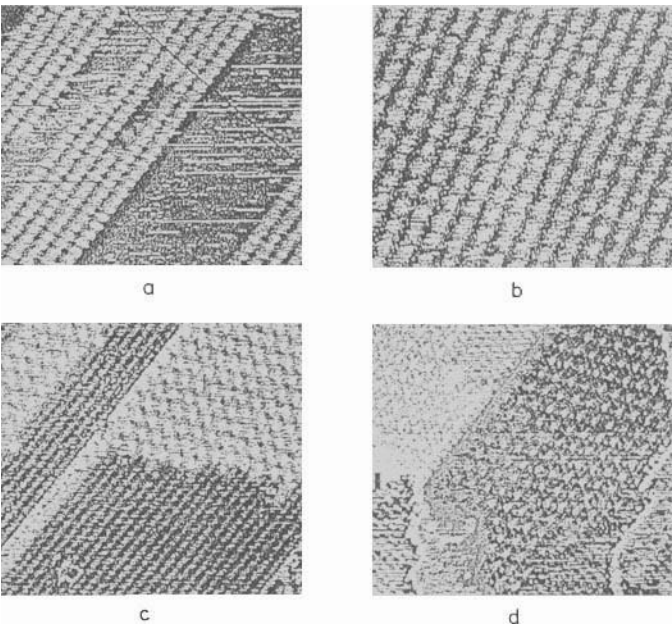


Abb. 9. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer Cu(110)-Oberfläche mit zunehmender O-Belegung [13]. a) Bedeckungsgrad $\theta < 1/2$. Domänen einer 2×1 -Phase neben Bereichen der adsorbatfreien Oberfläche. b) Voll ausgebildete 2×1 -Struktur bei $\theta = 1/2$. c) Für $\theta > 1/2$ bilden sich Domänen einer $c(6 \times 2)$ -Phase neben solchen der 2×1 -Phase (als parallele Streifen abgebildet). d) Voll ausgebildete $c(6 \times 2)$ -Struktur auf Terrassen, die durch monoatomare Stufen getrennt und durch unterschiedliche Graufärbung unterschieden sind.

chemisorbierter O-Atome^[13]. Bei kleinen Oberflächenkonzentrationen bilden sich Inseln einer 2×1 -Phase (a), die bei höherer Konzentration die gesamte Oberfläche bedeckt (b).

Bei weiterer Erhöhung des Bedeckungsgrades bilden sich Domänen einer weiteren, sauerstoffreicheren $c(6 \times 2)$ -Phase (c), die schließlich die Sättigung der Chemisorptionsphase (d) vor dem Übergang in die Bildung dreidimensionaler Oxide markiert.

Die genaue Struktur geordneter Oberflächenphasen läßt sich durch die Beugung langsamer Elektronen (LEED) bestimmen – eine Methode, die das Analogon zur Röntgenbeugung für die Ermittlung dreidimensionaler Kristallstrukturen ist. Abbildung 10 zeigt die auf diese Weise bestimmte Struktur der 2×1 -Phase chemisorbierter O-Atome auf einer Ni(110)-Oberfläche^[14]. (Sie ist das Gegenstück zu der vor-

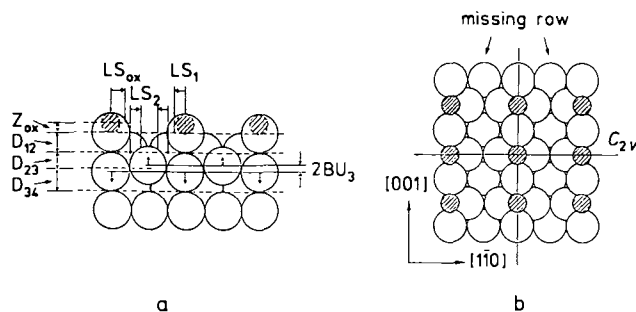


Abb. 10. Strukturmodell für die durch chemisorbierte O-Atome (schraffierte Kreise) auf einer Ni(110)-Oberfläche gebildete 2×1 -Phase [14]. Strukturparameter: $Z_{ox} = 0.2$, $LS_{ox} = 0.1$ (d. h. die O-Atome sind etwas aus den symmetrischen Brückenplätzen verschoben), $LS_2 = 0.0$, $LS_1 = 0.0$, $D_{12} = 1.30$, $D_{23} = 1.23$, $D_{34} = 1.25$, $2BU_3 = \pm 0.05 \text{ \AA}$. a) Seitenansicht, b) Aufsicht.

stehend mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildeten O- (2×1) /Cu(110)-Phase.) Die Bildung der Chemisorptionsbindung hat tiefgreifenden Einfluß auf die Struktur der Substrat-Oberfläche: Jede zweite Atomreihe in $[001]$ -Richtung ist entfernt („missing-row“-Struktur), d. h. die Oberfläche ist rekonstruiert, und außerdem werden auch die Positionen der Atome in tieferliegenden Schichten beeinflusst. Da die Chemisorptionsbindung häufig ähnlich stark wie die Bindung zwischen den Atomen des Substrats ist, wird es durchaus plausibel, daß die insgesamt günstigste atomare Konfiguration erheblich von der reinen, d. h. adsorbatfreien Oberfläche abweichen kann. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Fällen, in denen bereits die Struktur der reinen Oberfläche von der idealen Begrenzung des Volumens abweicht^[15].

Im eben erläuterten Beispiel war die Chemisorptionsphase nicht durch die Einwirkung von O-Atomen auf die Oberfläche entstanden, sondern durch die dissoziative Chemisorption von O_2 -Molekülen. Dieser Prozeß ist für die Katalyse von entscheidender Bedeutung und kann anhand des in Abbildung 11 gezeigten schematischen Potentialdiagramms verstanden werden: Ein sich der Oberfläche näherndes Molekül erfährt zunächst eine Absenkung seiner Energie und kann in einem molekularen Vorläufer-Zustand schwach an die Oberfläche gebunden werden. Anschließend dissoziiert es unter Überwindung einer Aktivierungsbarriere. Da die Bildung von zwei Bindungen zwischen der Oberfläche und den beiden Atomen die Dissoziationsenergie der letzteren überkompensiert, ist der gesamte Prozeß mit einem Netto-Energiegewinn verbunden.

Der Verlauf des Potentials entlang der Reaktionskoordinate und insbesondere die Höhe der Aktivierungsbarriere sind entscheidend für den Haftkoeffizienten, d. h. für die

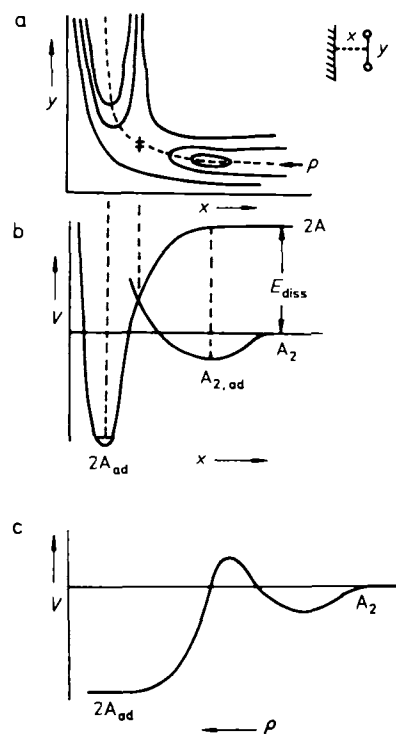


Abb. 11. Schematisches Potentialdiagramm für die dissoziative Chemisorption eines zweiatomigen Moleküls A_2 . a) Höhenlinien-Darstellung als Funktion der Abstände x von der Oberfläche und y zwischen den beiden Atomen. b) Eindimensionales Lennard-Jones-Potential $V(x)$. c) Variation des Potentials entlang der Reaktionskoordinate ρ .

Wahrscheinlichkeit, daß ein auf die Oberfläche auftreffendes Molekül dort auch tatsächlich dissoziativ chemisorbiert und nicht wieder in die Gasphase reflektiert wird. An dieser Stelle machen sich der Einfluß der Oberflächenstruktur und der von coadsorbierten Teilchen, die entweder als Promotoren oder als Gifte wirken, besonders bemerkbar. Da die Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen stets exponentiell von Aktivierungsenergien abhängen, beeinflussen bereits geringfügige energetische Veränderungen die Kinetik deutlich.

4. Mechanismus der Ammoniak-Synthese

Wir kehren nun zurück zum Problem der katalytischen Ammoniak-Synthese. Abbildung 12 zeigt für die drei niedrig-indizierten Einkristall-Flächen von Eisen die Zunahme der Oberflächenkonzentration von atomar adsorbiertem Stickstoff mit dem Angebot von N_2 aus der Gasphase^[16]. Als zweckmäßiges Maß für das Angebot hat sich $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ mbar s}$ eingebürgert, da etwa 1 L ausreichend ist, eine Oberfläche mit adsorbierten Teilchen zu sättigen, falls der Haftkoeffizient gleich 1 ist. Man erkennt aus Abbildung 12 zweierlei: 1. Die Geschwindigkeit der dissoziativen Stickstoff-Chemisorption hängt stark von der Struktur der Oberfläche ab und nimmt in der Reihe $(111) > (100) > (110)$ -Fläche ab. 2. Da typischerweise nicht 1 L , sondern $> 10^6 \text{ L}$ N_2 zur Sättigung notwendig sind, ist der Haftkoeffizient sehr klein, d. h. von der Größenordnung 10^{-6} . Beide Befunde korrespondieren vollständig mit den in Abschnitt 3 erwähnten Resultaten über die katalytische Aktivität von Fe-Einkri-

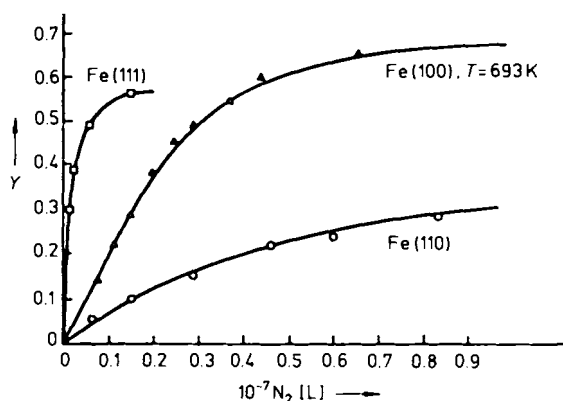


Abb. 12. Zunahme der Oberflächenkonzentration Y von chemisorbierten N-Atomen (in relativen Einheiten) auf Fe(111)-, -(100)- und -(110)-Oberflächen bei 420 °C als Funktion des Angebots von N_2 -Molekülen aus der Gasphase [16].

stall-Oberflächen bei der Bildung von NH_3 und demonstrieren, daß die Geschwindigkeit der NH_3 -Synthese durch die der dissoziativen Chemisorption von N_2 limitiert ist. Diese Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als die Messungen des Reaktionsumsatzes bei 20 bar, die zur Chemisorption aber bei 10^{-7} bar durchgeführt worden waren – der pressure gap stellt in diesem Fall also kein echtes Hindernis dar.

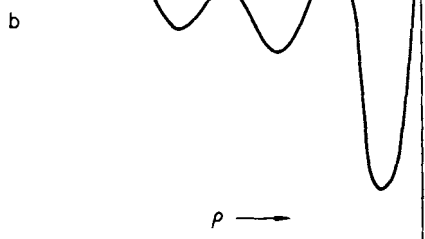
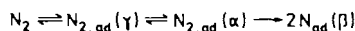
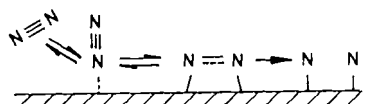
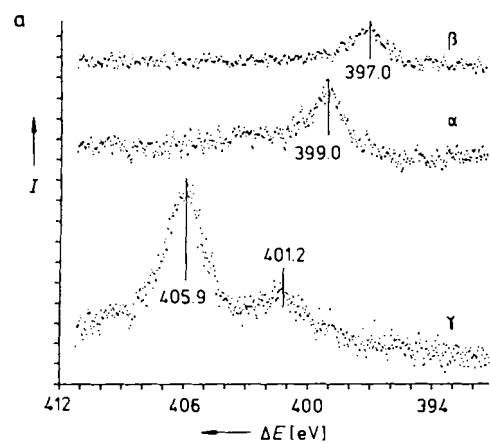


Abb. 13. N_{1s} -Photoelektronenspektren der verschiedenen auf einer Fe(111)-Oberfläche adsorbierten Stickstoff-Spezies (a) und schematischer Potentialverlauf (b) [17]. I = Intensität; α , γ = molekulare Zustände; β = atomarer Zustand; $\Delta E = E - E_{Fermi}$; q = Reaktionskoordinate.

Da die Fe(111)-Oberfläche die höchste Aktivität aufweist, wurde auch die Wechselwirkung mit Stickstoff auf dieser Fläche am detailliertesten untersucht. Es stellte sich heraus, daß drei Formen von adsorbiertem Stickstoff auftreten können, deren „Fingerabdrücke“ im N_{1s} -Photoelektronenspektrum sich unterscheiden^[17] (Abb. 13 a): 1. Ein sehr schwach gebundener molekularer Zustand γ (terminal gebundenes $N_2^{(18)}$, dessen N-N-Streckschwingung mit 2100 cm^{-1} praktisch unverändert gegenüber dem Wert des freien Moleküls ist^[19]). 2. Durch leichte thermische Aktivierung wandelt sich der γ -Zustand in den molekularen Zustand α um. Dieser Zustand wird auch direkt aus der Gasphase populierte und ist der eigentliche Vorläufer für die dissoziative Chemisorption^[20]. Die Frequenz der N-N-Streckschwingung ist erheblich reduziert (ca. 1500 cm^{-1}); dies signalisiert bereits eine ausgeprägte Schwächung der N-N-Bindung^[17, 19, 21]. Die Molekülachse ist deutlich zur Oberfläche geneigt, so daß eine Wechselwirkung mit beiden N-Atomen stattfindet^[17, 18]. 3. Von diesem Zustand aus erfolgt dann unter Überwindung einer geringen Aktivierungsbarriere vollständige Dissoziation in den stark gebundenen atomaren β -Zustand, wie schematisch durch das Potentialdiagramm in Abbildung 13 b illustriert wird.

Eine durch chemisorbierte N-Atome gebildete Struktur auf der Fe(100)-Oberfläche ist in Abbildung 14 wiedergegeben^[22]. Die N-Atome nehmen vierfach koordinierte Plätze ein und weisen außerdem eine starke Wechselwirkung zu den Fe-Atomen der zweiten Lage auf. In anderen Fällen ist die Bildung der Stickstoff-Chemisorptionsphasen mit erheblicher Rekonstruktion des Substrats verbunden (siehe Abschnitt 3). Ganz allgemein können diese Phasen als Oberflächennitride bezeichnet werden (die bekannten Volumennitride sind unter den Bedingungen der Ammoniak-Synthese thermodynamisch nicht stabil). *Mittaschs* Spekulation, daß „bei der katalytischen Ammoniak-Bildung intermediär irgendwie Nitride“ entstehen, hatte also durchaus einen wahren Kern.

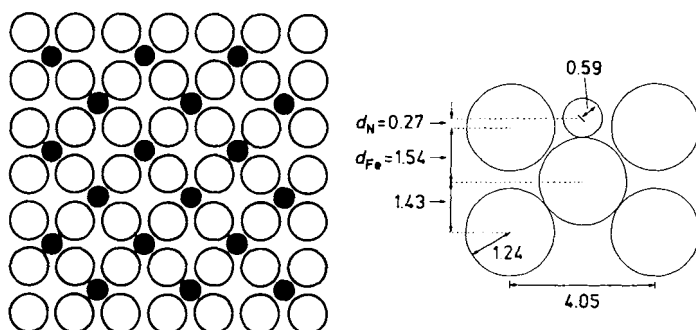


Abb. 14. Strukturmodell der durch chemisorbierte N-Atome auf einer Fe(100)-Oberfläche gebildeten $c(2 \times 2)$ -Phase [22]. d = Schichtabstand.

Die Rolle des elektronischen Promotors kann durch Aufbringen von Submonolagen-Mengen Kalium auf reine Fe-Oberflächen studiert werden. Dabei stellte sich heraus, daß der Haftkoeffizient für die dissoziative Stickstoff-Chemisorption durch Kalium erheblich gesteigert werden kann^[23]. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß in der Nachbarschaft eines adsorbierten $K^{\delta\oplus}$ -Atoms die Elektrodendichte im Substrat erhöht ist, was zu einer Stabilisierung

des molekularen α -Zustandes über verstärkte π -Rückbindung führt. Die Adsorptionsenergie dieses Zustandes wird erhöht (α_2 -Zustand), die Frequenz der N-N-Schwingung weiter erniedrigt und damit die Dissoziation erleichtert [21, 23 – 25].

Das Vorliegen verschiedener Bindungszustände des Stickstoffs auf einer mit Kalium dotierten Fe(111)-Oberfläche manifestiert sich auch im thermischen Desorptionsspektrum, das Maxima bei den für die Bindungszustände typischen Desorptionstemperaturen aufweist (Abb. 15, jeweils Kurve a) [19]. Zum Vergleich zeigt Abbildung 15 (jeweils Kurve b) die Daten, die beim Aufheizen eines Stickstoff-beladenen industriellen Katalysators registriert wurden [26].

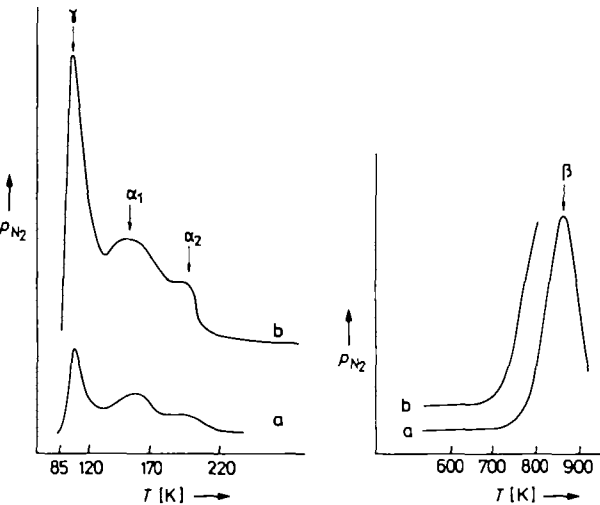


Abb. 15. Thermische Desorption von N_2 von einer K-bedeckten Fe(111)-Oberfläche (Kurven a) und von einem technischen Ammoniak-Katalysator (Kurven b) [19]. Links: Desorption aus den molekularen Zuständen γ , α_1 und α_2 . Rechts: Desorption nach Rekombination des atomaren Zustands β .

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung in den Desorptionstemperaturen, die identische Bindungsenergien der Stickstoff-Zustände in den beiden Proben bedeutet. Dies zeigt, daß das Adsorptionsverhalten des technischen Katalysators tatsächlich sehr gut durch das des Modellsystems (Fe(111)-Oberfläche, die mit etwa 1.2×10^{14} K-Atomen pro cm^2 belegt ist) reproduziert wird. Dadurch ist auch gezeigt, daß der in Abschnitt 1 erwähnte materials gap in diesem Fall überbrückt wurde und damit die aus „surface science“-Untersuchungen gewonnenen Informationen sogar eine Grundlage für die quantitative Modellierung der realen Katalyse sein sollten.

Die Quintessenz der Resultate über die Einzelschritte der katalytischen Ammoniak-Synthese, die aus einer großen Zahl von Einzeluntersuchungen gewonnen wurden, ist im Energiediagramm von Abbildung 16 zusammengefaßt [7, 27]: Die homogene Reaktion in der Gasphase würde zunächst einen enormen Energiebetrag für die Dissoziation der Moleküle N_2 und H_2 erfordern. In Anwesenheit des Katalysators ist dieser Prozeß dagegen nur mit der Überwindung einer relativ niedrigen Barriere verbunden, und durch die Bildung von chemisorbierten N- und H-Atomen wird anschließend sogar Energie gewonnen. Die weiteren Reaktionsschritte sind die sukzessive Anlagerung von H_{ad} an N_{ad} und als letzte Stufe die Desorption von NH_3 . Die Energie, die diese Elementarprozesse jeweils benötigen, wird auf-

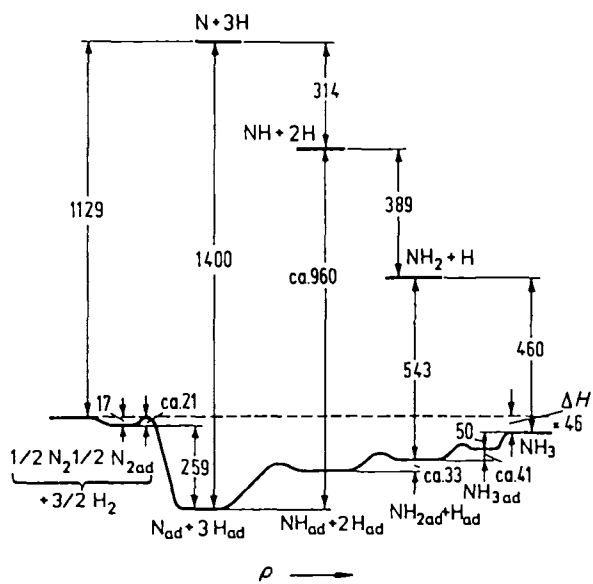


Abb. 16. Schematisches Potentialdiagramm für den Ablauf der katalytischen Ammoniak-Synthese entlang der Reaktionskoordinate ρ und Energiedifferenzen für die entsprechenden nicht katalysierten Schritte (Energien in $kJ\ mol^{-1}$) [7, 27].

grund der hohen Reaktionstemperatur ($\geq 400^\circ C$) leicht aufgebracht.

Der Versuch, aufgrund der detaillierten Informationen über die kinetischen Parameter der Einzelschritte – die mit den erwähnten Einkristall-Modellsystemen unter Hochvakuumbedingungen ermittelt wurden – die zu erwartenden Reaktionsumsätze in einem technischen Reaktor unter Verwendung eines industriellen Katalysators bei Hochdruckbedingungen vorauszusagen, wurde von mehreren Forschergruppen mit etwas unterschiedlichen Ansätzen unternommen [28, 29]. Wie aus Abbildung 17 ersichtlich, ist die Übereinstimmung z. B. im Modell von Stoltze und Nørskov [28] tatsächlich überraschend gut. Dieses Beispiel zeigt, daß Katalyse keineswegs „schwarze Magie“ zu sein braucht, sondern daß selbst ein komplexes technisches System über die Analyse der zugrundeliegenden Elementarprozesse quantitativ beschrieben werden kann.

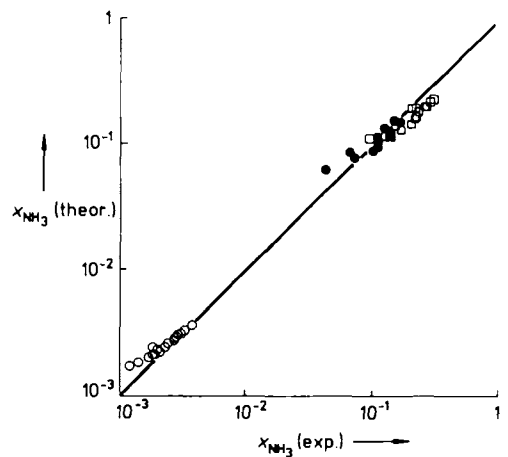


Abb. 17. Vergleich zwischen den bei mehreren Drücken unter industriellen Bedingungen experimentell ermittelten NH_3 -Ausbeuten und den aufgrund der Informationen aus Modellstudien mit Einkristall-Oberflächen berechneten. Nach Stoltze und Nørskov [28]. x = Molenbruch. \circ = 1 atm, \bullet = 150 atm, \square = 300 atm.

5. Nichtlineare Dynamik: Zeitliche und räumliche Selbstorganisation

Die exakte Berechnung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann auch bei genauer Kenntnis der kinetischen Parameter der Einzelschritte (d. h. Geschwindigkeitskonstanten, Reaktionsordnungen) in bestimmten Fällen an eine *prinzipielle* Grenze stoßen, die letztlich in der mathematischen Struktur der zugrundeliegenden Gleichungen begründet ist.

Bei einer katalytischen Reaktion, die kontinuierlich in einem Strömungsreaktor abläuft, handelt es sich um ein offenes System fernab vom Gleichgewicht, dessen zeitliches Verhalten durch eine Serie von gekoppelten, nichtlinearen Differentialgleichungen für die einzelnen Konzentrationsvariablen (in unserem Fall die Bedeckungsgrade der verschiedenen Spezies) beschrieben werden kann – daher der Oberbegriff nichtlineare Dynamik. Derartige Systeme verhalten sich auch bei konstanten äußeren Parametern (Temperatur, Partialdrücke) nicht notwendigerweise stationär, d. h. zeitlich konstant, sondern können Übergänge zu zeitlicher und räumlicher Selbstorganisation vollziehen. Diese Phänomene wurden von *Prigogine* et al. als dissipative Strukturen klassifiziert^[30] und später von *Haken*^[31] in das allgemeine Gebiet der Synergetik einbezogen.

Zeitlich oszillierende Reaktionsgeschwindigkeiten wurden bereits früh ausführlich z. B. an der Belousov-Zhabotinsky (BZ)-Reaktion in homogener Lösung^[32] und bei elektrochemischen Systemen^[33] untersucht. Für eine heterogen katalysierte Reaktion wurde erstmalig von *Wicke* et al. vor etwa zwanzig Jahren über derartige Effekte berichtet, und zwar für die CO-Oxidation an Pt-Trägerkatalysatoren^[34]. Auch in diesem Fall ließ sich der Reaktionsmechanismus mit der in Abschnitt 1 erläuterten Strategie aufklären^[35, 36]:

Die Struktur von Pt(100)- und Pt(110)-Einkristall-Oberflächen wandelt sich bei geringen Partialdrücken und unter strikt isothermen Bedingungen in Gegenwart von adsorbiertem CO um, und zugleich nimmt dabei der Haftkoeffizient für O₂ zu. Hierdurch wird das adsorbierte CO mit höherer Wahrscheinlichkeit reaktiv entfernt, und die Oberfläche wandelt sich in ihre ursprüngliche Modifikation zurück. Auf diese Weise kann bei bestimmten Bedingungen die Oberfläche ständig zwischen zwei Zuständen mit höherer und niedri-

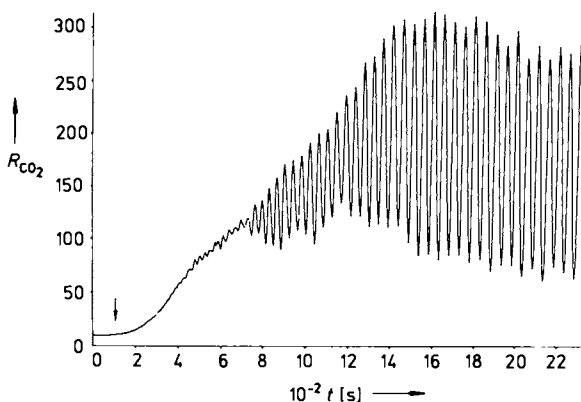


Abb. 18. Geschwindigkeit R_{CO_2} (willkürliche Einheiten) der katalytischen Bildung von CO₂ an einer Pt(110)-Oberfläche als Funktion der Zeit unter stationären Strömungsbedingungen [37]. $T = 470 \text{ K}$, $p_{\text{CO}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; zu dem mit einem Pfeil markierten Zeitpunkt wurde p_{O_2} von 2.0×10^{-4} auf $2.6 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ erhöht.

ger Aktivität hin- und herschwanken, was mit dem Auftreten von Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist. Abbildung 18 zeigt für eine Pt(110)-Oberfläche die Entwicklung regelmäßiger Oszillationen, nachdem zu dem mit einem Pfeil markierten Zeitpunkt der O₂-Druck innerhalb kurzer Zeit auf einen neuen stationären Wert verändert wurde^[37].

Das Auftreten derartiger Oszillationen ist allgemein auf bestimmte Wertebereiche der äußeren Parameter beschränkt. Im Beispiel von Abbildung 19 setzen die Oszillationen bei Einstellen eines bestimmten CO-Drucks ($p_{\text{CO}} = 5.6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$) mit kleiner Amplitude ein (a); diese nimmt bei Erniedrigung von p_{CO} zunächst zu, wobei die Frequenz praktisch unverändert bleibt (b, dies signalisiert das Auftreten einer Hopf-Bifurkation). Bei weiterer Erniedrigung des CO-Drucks tritt eine Periodenverdopplung auf (c, d. h. sich abwechselnde kleinere und größere Amplituden), der sich eine nochmalige Periodenverdopplung anschließt (in Abb. 19 nicht gezeigt). Bei $p_{\text{CO}} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ schließlich wird ein

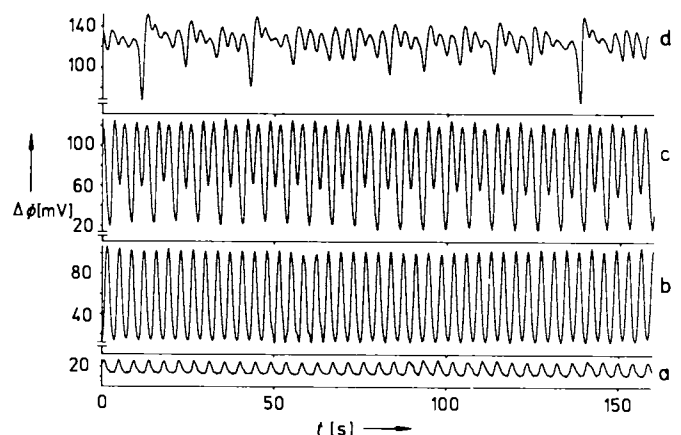


Abb. 19. Verschiedene Oszillationsformen bei der katalytischen Bildung von CO₂ an einer Pt(110)-Oberfläche unter stationären Bedingungen. $T = 530 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$. p_{CO} liegt zwischen 5.6×10^{-5} (a) und $5.2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ (d) [37]. $\Delta\phi$ ist ein Maß für R_{CO_2} .

zeitlich unregelmäßiges Verhalten beobachtet. Eine detaillierte Analyse^[38] erbrachte, daß es sich hier um einen Übergang zum deterministischen Chaos über die Feigenbaum-Route^[39] handelt. Anders als bei den regelmäßigen Oszillationen ist nunmehr das zeitliche Verhalten nicht mehr vorhersagbar, daher der Terminus „Chaos“. Dieser Effekt tritt auf, *obwohl* die äußeren Bedingungen und damit auch die mathematische Formulierung bis auf niemals völlig auszuschließende kleine stochastische Schwankungen genau festgelegt sind – daher das Prädikat „deterministisch“.

Chaotische Phänomene treten in ganz verschiedenen Bereichen auf und haben das naturwissenschaftliche Credo, daß die Voraussage des zeitlichen Verhaltens *makroskopischer* Systeme prinzipiell möglich ist, von Grund auf erschüttert. (In mikroskopischen, d. h. atomaren Bereichen war diese Annahme bereits durch die Entwicklung der Quantenmechanik obsolet geworden.)

Das von uns betrachtete System weist aber noch eine andere Eigentümlichkeit auf: Das Auftreten zeitlicher Veränderungen des über die gesamte Oberfläche von etwa 30 mm^2 integrierten Reaktionsumsatzes erfordert eine Art Kommunikation zwischen verschiedenen Orten, d. h. eine räumliche Selbstorganisation. Bei der BZ-Reaktion lassen sich lokale

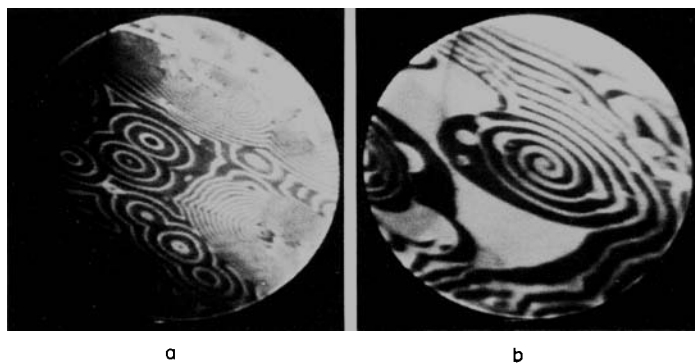


Abb. 20. Bildung dynamischer Muster auf einer Pt(110)-Oberfläche während der oszillatorischen CO-Oxidation. Jeweils photoemissionselektronenmikroskopische Abbildung eines Ausschnitts der Oberfläche mit etwa 0.5 mm Durchmesser [41]. a) $T = 430\text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 3.2 \times 10^{-4}$, $p_{\text{CO}} = 3.0 \times 10^{-5}$ mbar. b) $T = 435\text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 3.0 \times 10^{-4}$, $p_{\text{CO}} = 2.8 \times 10^{-5}$ mbar.

Konzentrationsunterschiede durch Farbdifferenzen sichtbar machen und manifestieren sich z.B. in sich ausbreitenden konzentrischen Ringen oder Spiralen^[40]. Im vorliegenden Fall gelang es kürzlich, derartige Unterschiede in den CO- und O-Bedeckungsgraden mit einem neuentwickelten Photoemissionselektronenmikroskop abzubilden, wobei die Dipolmoment- und daher Austrittsarbeitdifferenzen genutzt wurden^[41]. Aus der Fülle unterschiedlicher Musterbildungen (deren Phänomenologie wiederum in eindeutiger Weise durch die Temperatur und die Partialdrücke bestimmt ist) werden in Abbildung 20 zwei gezeigt, die den oben erwähnten Ringen und Spiralen bei der BZ-Reaktion entsprechen. Es sollte nochmals betont werden, daß es sich hierbei um echte zweidimensionale Muster handelt – der Kontrast kommt allein durch lokale Unterschiede in den Bedeckungsgraden auf einer a priori homogenen Oberfläche zustande (dunkel: O_{ad} -Belegung; hell: CO_{ad} -Belegung). Die Muster verändern sich auf einer Zeitskala von 1 s (manchmal sogar noch erheblich schneller); beim Verlassen der geeigneten Bedingungen (z.B. durch Abdrehen einer der Gaszufuhren) verschwinden die Muster spontan, und die Oberfläche erscheint wieder völlig uniform.

6. Schluß

Dieser Beitrag versuchte aufzuzeigen, daß auch bei einem so komplexen Phänomen wie der heterogenen Katalyse die Grundlagenforschung zur Erkenntnis der übergeordneten Prinzipien vorzustoßen vermag. Dieser Weg und daraus sich möglicherweise in der Zukunft auch für die praktische Anwendung ergebende Rückwirkungen wurden bereits von A. Mittasch vor mehreren Jahrzehnten aufgezeigt und mit folgenden Worten formuliert^[42]:

„Bedenkt man, daß die Katalyse ein wahres „Land unbegrenzter Möglichkeiten“ ist, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß fortgesetzte experimentelle Forschungen nicht nur volle theoretische Aufklärung geben, sondern auch hinsichtlich einer weiteren Vervollkommenung des technischen Verfahrens Bedeutung zu erlangen vermöchten.“

Eingegangen am 18. April 1990 [A 785]

- [1] a) A. Mittasch: *Geschichte der Ammoniaksynthese*, Verlag Chemie, Weinheim 1951; b) [1 a], S. 116.
- [2] [1 a], S. 92.
- [3] C. Bosch, A. Mittasch, G. Stern, H. Wolf, DRP 249 447 (1910) mit Zusätzen DRP 258 146 und 262 823, BASF.
- [4] [1 a], S. 111/112.
- [5] G. Ertl, D. Prigge, R. Schlögl, M. Weiss, *J. Catal.* **79** (1983) 359.
- [6] R. Schlögl in J. R. Jennings (Hrsg.): *Catalytic Ammonia Synthesis*, Plenum, New York 1990, im Druck (Kapitel 2).
- [7] G. Ertl in [6], Kapitel 5.
- [8] a) N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **74** (1982) 129; b) D. D. Strongin, J. Carrazza, S. R. Bare, G. A. Somorjai, *ibid.* **103** (1987) 213.
- [9] a) G. Ertl, J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Auflage, VCH, Weinheim 1985; b) D. P. Woodruff, T. A. Delchar: *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge 1986; c) A. Zangwill: *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge 1988.
- [10] a) Siehe beispielsweise H. Rohrer, N. Garcia, R. J. Behm (Hrsg.): *Basic Concepts and Applications in Scanning Tunneling Microscopy*, Kluwer, Dordrecht 1990; b) G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 606.
- [11] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1988) 59.
- [12] H. Brune, J. Wintterlin, R. J. Behm, G. Ertl, *Europhys. Lett.*, im Druck.
- [13] D. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1761; *Surf. Sci.*, im Druck.
- [14] G. Kleinle, J. Wintterlin, G. Ertl, R. J. Behm, F. Jona, W. Moritz, *Surf. Sci.* **225** (1990) 171.
- [15] K. Müller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **90** (1986) 184.
- [16] a) F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiß, *J. Catal.* **49** (1977) 18; b) F. Boszo, G. Ertl, M. Weiß, *ibid.* **50** (1977) 519.
- [17] M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H. J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M. C. Tsai, G. Ertl, J. Küppers, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 850.
- [18] H. J. Freund, B. Bartos, R. P. Messmer, M. Grunze, H. Kühlenbeck, M. Neumann, *Surf. Sci.* **185** (1987) 187.
- [19] L. J. Whitman, C. E. Bartosch, W. Ho, G. Strasser, M. Grunze, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1984.
- [20] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.* **114** (1982) 515.
- [21] M. C. Tsai, U. Seip, I. C. Bassignana, J. Küppers, G. Ertl, *Surf. Sci.* **155** (1985) 387.
- [22] R. Imbühl, R. J. Behm, W. Moritz, G. Ertl, *Surf. Sci.* **123** (1982) 129.
- [23] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.* **114** (1982) 527.
- [24] L. J. Whitman, C. E. Bartosch, W. Ho, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 3688.
- [25] a) N. D. Lang, S. Holloway, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **150** (1985) 24; b) J. K. Nørskov in A. M. Bradshaw, G. Ertl, H. P. Bonzel (Hrsg.): *Alkali Metal Adsorption*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 253.
- [26] R. Schlögl, R. C. Schoonmaker, M. Muhler, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1** (1988) 237.
- [27] G. Ertl in J. R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.): *Catal. Sci. Technol. Vol. 4*, Springer, Berlin 1983, S. 209.
- [28] P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2502; *Surf. Sci.* **117** (1988) L230; *J. Catal.* **110** (1988) 1.
- [29] a) M. Bowker, I. Parker, K. Waugh, *Appl. Catal.* **14** (1985) 101, mit Revision in *Surf. Sci.* **197** (1988) L223; b) J. A. Dumesic, A. A. Trevino, *J. Catal.* **116** (1989) 119.
- [30] G. Nicolis, I. Prigogine: *Self-Organisation in Nonequilibrium Systems*, Wiley, New York 1977, siehe auch I. Prigogine, *Angew. Chem.* **90** (1978) 704.
- [31] H. Haken: *Synergetics. An Introduction*, Springer, Berlin 1982; *Advanced Synergetics*, Springer, Berlin 1983.
- [32] Siehe beispielsweise A. M. Zhabotinsky, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **84** (1980) 303.
- [33] Siehe beispielsweise U. F. Franck, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **84** (1980) 334.
- [34] a) P. Hugo, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **74** (1970) 121; b) H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, *Chem. Ing. Techn.* **44** (1972) 445.
- [35] M. Eiswirth, K. Krischer, G. Ertl, *Appl. Phys.* **A51** (1990) 79.
- [36] G. Ertl, *Adv. Catal.* **37** (1990), im Druck.
- [37] M. Eiswirth, G. Ertl, *Surf. Sci.* **177** (1986) 90.
- [38] M. Eiswirth, K. Krischer, G. Ertl, *Surf. Sci.* **202** (1988) 565.
- [39] a) H. G. Schuster: *Deterministic Chaos*, Physik-Verlag, Weinheim 1984; b) J. M. T. Thompson, H. B. Stewart: *Nonlinear Dynamics and Chaos*, Wiley, New York 1987; c) S. Wiggins: *Global Bifurcations and Chaos*, Springer, Berlin 1988.
- [40] R. J. Field, M. Burger (Hrsg.): *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, Wiley, New York 1985.
- [41] a) H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, G. Ertl, *Nature (London)* **343** (1990) 355; b) H. H. Rotermund, W. Engel, S. Jakubith, A. von Oertzen, G. Ertl, unveröffentlicht.
- [42] A. Mittasch: *Chemische Grundlegung der industriellen Ammoniak-Katalyse – BASF-Versuche 1909–1912*. Als Manuskript gedruckt, Ludwigshafen 1953.