

Ammoniaksynthese

Katalytische Ammoniaksynthese – eine „unendliche Geschichte“?

Robert Schlögl*

Stichwörter:

Ammoniak · Eisen · Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Ruthenium

Stickstoffatome sind funktional notwendig in biologischen Molekülen und finden sich daher auch in Düngemitteln und Pharmaka. Nicht-biologische Nutzenanwendungen von Bindungen zu Stickstoffatomen sind Farbstoffe, Sprengmittel und Hartstoffe. Alle Synthesen dieser Materialien verwenden das Schlüsselmolekül Ammoniak als aktivierten Stickstoffbaustein. Dies gilt für natürliche Prozesse ebenso wie für die chemische Technik. Das Wissen um die vielfältigen Verfahren zur Herstellung von Ammoniak ist daher von zentraler Bedeutung für die Chemie. Die Haber-Bosch-Synthese ist das erste und noch heute eingesetzte Verfahren der industriellen heterogenen Katalysatechnik. Die Aufklärung des Wirkmechanismus und die Umsetzung zur technischen Perfektion wurden zum Prüfstein für die wissenschaftliche Grundlagenentwicklung der Katalysatorforschung.

geringer Verlust bei der eigentlichen Ammoniaksynthese unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen (0.37 Gcal t^{-1}) entsteht.^[2] Diese Werte werden mit technisch verfügbaren Eisen-^[3,4] sowie mit modernen Rutheniumkatalysatoren erreicht.

Kürzlich erschien ein Artikel mit dem Titel „All quiet at the nitrogen front“,^[1] in dem die geringe Visibilität der Forschung zur Stickstoff-Fixierung im Allgemeinen und der metallorganisch-biochemischen Stickstoff-Fixierung im Besonderen beklagt wird, obwohl es in beiden Gebieten erhebliche akademische Fortschritte zu verzeichnen gibt. Begründet man die durchaus wünschenswerte Verbesserung des Stellenwertes der Forschung zur Ammoniaksynthese allerdings mit der angeblich nötigen Erhöhung des Wirkungsgrades der modernen Haber-Bosch-Prozesse durch grundsätzlich andersartige Verfahren, so ist dies wenig stichhaltig, wenn man die folgenden thermodynamischen Effizienzzahlen bedenkt. Für reinen Ammoniak (in bei Atmosphärendruck flüssiger Form) ergibt sich bei der Herstellung aus Luft, Erdgas und flüssigem Wasser (300 K) und energetisch autarker Prozessführung ein theoretischer Energieinhalt (chemische Energie) von ca. 6.8 Gcal t^{-1} . Technische Prozesse erreichen Gesamtwirkungsgrade von bis zu 70 % (4.81 Gcal t^{-1}), wobei die größten Effizienzverluste bei der Reformierung von Methan liegen (1.18 Gcal t^{-1}) und nur ein

Durch den Einsatz verbesserter Katalysatoren könnten die thermodynamische Effizienz und durch die Reduktion des Prozessdruckes die spezifischen Kosten der Basischemikalie Ammoniak weiter gesenkt werden. Neuere Vorschläge dazu^[5] müssen sich allerdings an dem bisher „konventionell“ erreichten Niveau messen lassen und sollten angesichts der enormen technischen Reife der Ammoniakhochdrucksynthese berücksichtigen, dass die eigentliche Synthese im Gesamtprozess der bereits am weitesten optimierte Schritt ist und die Herstellung der Ausgangsmaterialien sowie die Reinigung wesentliche Problembereiche sind. In einer modernen technischen Ammoniakfabrik (Abbildung 1) dienen die großen Aggregate alle der Gaserzeugung (vor allem der Wasserstoffherstellung aus Erdgas durch Dampfreformierung) und der Reinigung. Der eigentliche Synthesereaktor ist kaum zu erkennen.

Die katalytische Ammoniaksynthese hat nicht nur wegen ihrer technischen Relevanz, sondern auch als eine Schlüsselreaktion zur Entstehung von Leben und als die prototypische Modellreaktion^[6] zur Erlangung eines grundsätzlichen Verständnisses der Katalyse überhaupt eine wichtige wissenschaftlich-kulturelle Bedeutung. Vor allem dieses Argument treibt die Ammoniaksyntheseforschung derzeit enorm weiter, unter anderem, weil der mögliche Nachweis einer nichtempirischen Verbesserung der Katalysatoren erhebliche Signalwirkung für die Katalysatorforschung auf anderen Gebieten hätte.

[*] Prof. Dr. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Anorganische Chemie
Faradayweg 4–6, 14159 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-mail: acsek@fhi-berlin.mpg.de



Abbildung 1. Ansicht einer modernen Ammoniakfabrik. Die Dimensionen werden durch die Abfallmulde im Vordergrund deutlich. Die große Anlage links dient der Wasserdampfpreformierung von Methan zur Herstellung von Wasserstoff, der in allen im Vordergrund zu erkennenden Anlagenteilen gereinigt wird. (Quelle: BASF AG)

Für den technisch nach wie vor hauptsächlich bedeutsamen Eisenkatalysator kann nun ein umfassendes Bild seiner Struktur und seiner Wirkung als Beschleuniger der Dissoziation von Distickstoff als dem kinetisch kritischen Schritt gezeichnet werden. Die Pionierexperimente an Eiseneinkristallen^[7] bei niedrigen Drücken wurden durch Hochdruckexperimente quantitativ bestätigt.^[8] Das Fehlen einer „Drucklücke“ erlaubte die theoretische Beschreibung der Stickstoffaktivierung und damit die quantitative Extrapolation der Kinetik von Ultrahochvakuum(UHV)- zu technischen Bedingungen.^[9–11] Weiterhin zeigte die Arbeit an Einkristallen,^[8] dass das Fehlen der Drucklücke nur im Bereich geringer Bedeckungen mit Stickstoff gilt, während bei hohen Bedeckungen die Bildung einer Subnitrid-Oberflächenphase erhebliche Abweichungen vom theoretischen Adsorptionsverhalten hervorruft. Unter praktischen Synthesebedingungen ist die Bedeckung mit Stickstoff zwar gering (daher gilt die theoretische Behandlung), aber der Katalysator ist im Volumen nitridiert und weist daher eine gestörte Kristallstruktur auf. Diese wurde durch geeignete Vorbe-

handlungen auch bei den Modellexperimenten eingestellt, ohne dort allerdings näher strukturell untersucht worden zu sein. Im technischen Katalysator liegt nach der nötigen Aktivierung^[12] – ein Prozess, den man nun gut versteht^[13,14] – eine gestörte Eisenstruktur vor, die nachweislich essenziell für die katalytische Wirkung ist.^[15] Die Störung bezieht sich sowohl auf die Bildung metastabiler Plättchen in (111)-Orientierung,^[16] welche sich durch topotaktische Reduktion der Magnetitvorstufe bei extrem milden Bedingungen bilden,^[12,17] als auch auf die Bildung von Spannungszuständen in den hauptsächlich vorliegenden normal orientierten (100)-Bereichen^[18] des Ammoniakeisens.^[*] Die Spannungszustände tragen dazu bei, die struktursensitive Aktivierung von Stickstoff, die auf (111)-Flächen besonders effizient ist,^[19,20] auch auf anderen Flächenorientierungen und an spannungsinduzierten^[21,22] Stufendefekten^[23] ablaufen zu lassen. Diese Befunde geben Anlass dazu, die Diskussion um die Wirkung der Promotoren, und hier vor allem des Kaliums, die heute als abgeschlossen gilt,^[24] im Lichte theoretischer^[25] und experimenteller^[13,26–29] Fakten als durchaus noch diskussionsbedürftig einzustufen.

Der moderne technische Eisenkatalysator ist ein nanostrukturierter metastabiler Feststoff, der bei der überraschend komplexen Synthese der Oxidvorstufe entsteht^[12,18] und der sich von reinem Eisen trotz der sehr ähnlichen lokalen Struktur vor allem im mesoskopischen Bereich^[30] erheblich unterscheidet. Die Metastabilität bedingt seine ausgeprägte Empfindlichkeit gegen thermische Überbelastung bei der Aktivierung und der Oxidation des aktivierten Materials. Alternative Verfahren zur Herstellung des nanostrukturierten Systems sind möglich^[26,31–33] und bestätigen die komplexe Struktur des auf den ersten Blick so einfachen Ammoniakeisens. In einer quantitativen Analyse der Stickstoffaktivierung an einem technischen Katalysator^[34] wurde gezeigt, dass nur 5 % der Eisenoberfläche an der Aktivierung von Stickstoff beteiligt sind und die übrigen von den Aktivierungszentren aus durch Oberflächendiffusion aufgefüllt werden. Somit ergibt sich für die Dualität aus Plättchen und Blöcken eine funktionale Entsprechung in Aktivierungs- und Speicherplätzen für Stickstoff, welche quantitativ mit theoretischen und oberflächenphysikalischen Befunden übereinstimmt.

Unter den Nichteisenkatalysatoren dominieren seit Jahren Systeme mit elementarem Ruthenium und mit Mo-Verbindungen. Entwicklung und Hintergründe der empirisch motivierten Katalysatorsuche wurden in Lit. [35] umfassend dargestellt. Bereits vor fast 20 Jahren wurde in einem Übersichtsartikel ein Diagramm zur katalytischen Wirksamkeit der Elemente in der Synthese und Zersetzung von Ammoniak in Abhängigkeit von der Stickstoff-Chemisorptionsenergie gezeigt. Die Kurve der katalytischen Wirksamkeit zeigt einen invers parabolischen Verlauf („Vulkankurve“), wobei die Elemente Eisen, Ruthenium und Osmium den Gipfel des Vulkans markieren.^[36] In diesem Artikel findet sich auch die Idee, durch Legierungsbildung die Elemente auf dem Abhang der Vulkankurve, die entweder zu wenig oder zu heftig mit



Robert Schlögl, 1954 in München geboren, beendete 1982 an der Universität München sein Chemiestudium. Auslandsaufenthalte in Cambridge (Prof. Sir John Thomas) und Basel (Prof. Hans-Joachim Güntherodt) führten ihn in die Grenzgebiete zwischen Chemie und Festkörperphysik. Nach einer Industrietätigkeit folgten 1989 die Habilitation in Berlin (Prof. G. Ertl) und der Ruf auf einen C4-Lehrstuhl für Anorganische Chemie in Frankfurt. 1993 wurde er als Wissenschaftliches Mitglied an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft berufen, wo er sich mit der Aufklärung heterogenkatalytischer Prozesse und der Entwicklung von spektroskopischen In-situ-Methoden befasst.

[*] Als Ammoniakeisen bezeichnet man Eisen, das durch Einwirkung von Ammoniak strukturell verspannt ist und dadurch katalytisch aktiv wird.

Stickstoff reagieren, in ein optimiertes System zu überführen. Die Bildung von Metallsbinitriden und ihre Wirkung als Inhibitoren für den Zerfall von Ammoniak wurde bereits vor über 30 Jahren beschrieben.^[37]

Damit waren bereits seit langer Zeit die Entwicklungslinien vorgezeichnet. So verwundert es nicht, dass kürzlich ein effizienter Nicht rutheniumkatalysator auf Cobaltmolybdän-nitrid-Basis vorgestellt wurde,^[38–42] der als vorläufiger Höhepunkt einer systematischen, aber empirisch begründeten Entwicklung anzusehen ist.^[43,44]

Rutheniumkatalysatoren haben eine lange Entwicklungsgeschichte und befinden sich im technischen Einsatz,^[45] weswegen sich die Grundlagenforschung mit der Aufklärung der Funktion dieses Systems intensiv beschäftigt hat. Der bewährte Einkristallansatz^[7] funktionierte hier zunächst nicht, da auch sehr sorgfältig präparierte Proben bei der dissoziativen Stickstoffadsorption inaktiv waren.^[46–48] Der Widerspruch zu kinetischen Arbeiten, welche die hohe Effizienz von Ru-Partikeln für die Stickstoffaktivierung zeigten,^[49] wurde durch experimentelle Arbeiten mit gestuften Einkristallen aufgelöst: Genau die Stufendefekte, deren Vorkommen man in der Präparation perfekter Einkristalle minimiert, sind von entscheidender Bedeutung für die katalytische Wirkung von Ruthenium in der Stickstoffaktivierung.^[50–53] Dieses Ergebnis belegt eindrucksvoll die Bedeutung der mesoskopischen Strukturierung, die über die Definition der Nahordnung in der Oberfläche hinausgeht, für die Oberflächenwissenschaft. Parallel mit den Experimenten wurde eine theoretische Beschreibung des Dissoziationsprozesses gegeben und eine elegante Begründung für die Wichtigkeit der Stufenplätze vorgelegt.^[23,52,54]

Analog zum Eisensystem wird die geeignete Nanostrukturierung von Ruthenium durch die Wirkung von im Volumen gelöstem Stickstoff induziert. In einem Experiment wurde ein Ru(0001)-Kristall bei 1600 K unter UHV-Bedingungen auf einer Seite einem Stickstoffstrom ausgesetzt. Die strukturelle Charakterisierung des Einkristalls (Abbildung 2) zeigt, dass die kombinierte Wirkung von Wärme und Stickstoffbehandlung die Vorzugsorientierung der Oberfläche des Einkristalls, welche auf der Rückseite der Probe noch gut zu erkennen ist, in eine komplexe neue Ordnung restrukturierte. Im rasterelektronenmikroskopischen Bild ist zu erkennen, dass der Einkristall in Körner mit einem System von Korngrenzen zerfallen ist. Auf dieser Oberfläche, deren Nanostruktur in Abbildung 3 zu erkennen ist, konnte die Chemisorption von Distickstoff durch Valenzband- und Rumpfniveau-Photoelektronenspektroskopie (XPS) gut nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Signaturen in Abbildung 3 belegen die Anwesenheit eines end-on gebundenen Stickstoffmoleküls als häufigste Oberflächenspezies unter den gewählten In-situ-Messbedingungen. Die schwache Wechselwirkung des N₂-Moleküls mit dem Rutheniumkristall wird durch die geringe Störung des Metall-d-Band-Systems (Bereich I der Kurven A) im Vergleich zur Adsorption des stark wechselwirkenden CO-Moleküls (Kurve B) angezeigt. Die Doppelstruktur im Rumpfniveau-Photoelektronenspektrum des Stickstoffs (Abbildung 3 unten) ist ein eindeutiger Beweis für die Adsorptionsgeometrie und stimmt in den energetischen Lagen sehr gut mit den entsprechenden Daten

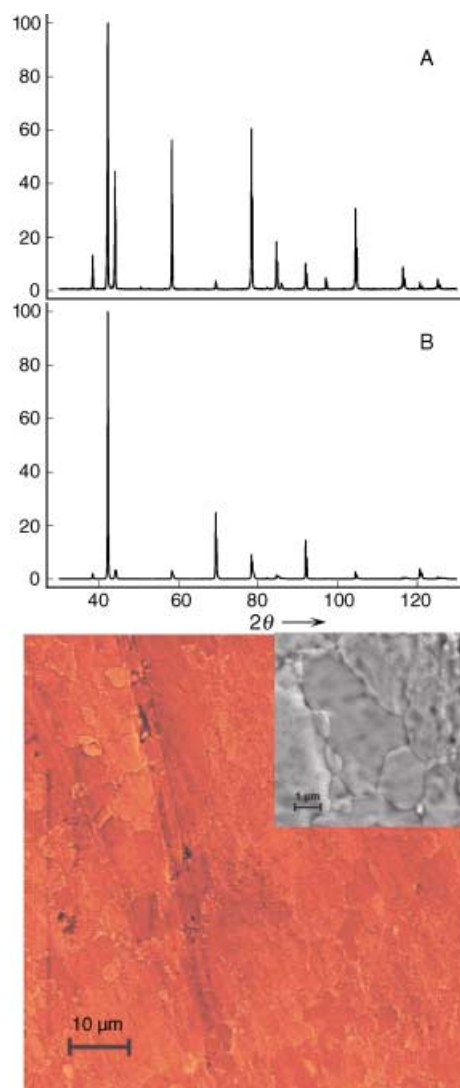


Abbildung 2. Pulverröntgenographische Charakterisierung eines Ru(0001)-Einkristalls von 0.8 mm Dicke nach Stickstoffbehandlung bei 1600 K (4 h, 10⁻⁷ mbar). Nur die Vorderseite (A) wurde angeströmt, während von der Rückseite (B) geheizt wurde. Beide Aufnahmen zeigen die Linien für hexagonales Ruthenium (ICDD 6–663) mit jedoch erheblich unterschiedlicher Texturierung. Die Rückseite ist erwartungsgemäß stark in [0001]-Richtung vorzugsorientiert (dominante Reflexe der (00l)-Serie), während die Vorderseite starke Intensitäten anderer Reflexgruppen aufweist, die nicht der Intensitätsfolge für statistische Pulverorientierung entsprechen. Das rasterelektronenmikroskopische Übersichtsbild (15 keV) und die 15fach stärker vergrößerte Detailaufnahme belegen die polykristalline Morphologie mit Körnern, Korngrenzen und einer teilweise sehr feingliedrigen Oberflächenschicht. Durch energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDX) wurden Spuren von Stickstoff im Metall nachgewiesen.

des Eisensystems überein. Diese Experimente belegen die Nützlichkeit einer Strategie, in der Modellsysteme mit steigender struktureller Komplexität (vom planaren über gestufte Einkristalle bis zu reaktiv restrukturierten Oberflächen) dazu genutzt werden, die Nanopartikel technisch relevanter Ru-Katalysatoren funktional zu charakterisieren.

Die Synthese hocheffizienter, stabiler und reproduzierbarer geträgerter Systeme, die angesichts des Preises von Ruthenium für jede denkbare Anwendung unbedingt erforder-

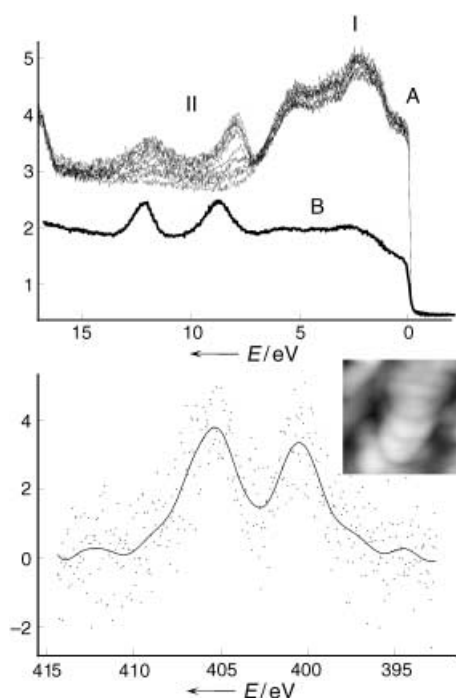


Abbildung 3. Oben: Untersuchung der Adsorption von Distickstoff auf dem vorbehandelten Ru-Kristall (siehe Abbildung 2) bei Behandlung mit maximal 4 Langmuir N_2 (40 s, 10^{-7} mbar; 1 Langmuir = 10^{-6} Torr s) und 120 K Proben temperatur. Es kann in der Sequenz A das Aufwachsen einer molekularen Spezies mit Orbitalenergien von 8.0 und 11.9 eV unterhalb der Fermi-Kante beobachtet werden. Das Vergleichsspektrum B (Lagen 8.7 und 12.2 eV), aufgenommen nach Exposition von 1 Langmuir CO, belegt, dass es sich bei dieser Spezies nicht um CO handelt, das als Verunreinigung sehr gut adsorbiert wird. Im Bereich I nimmt die Intensität des Metall-d-Bandes ab, während im Bereich II die Emission aus den 3σ - und 2σ -Zuständen des molekularen Stickstoffs zunimmt. Diese Daten stimmen sehr gut mit früheren Messungen an Eisen und anderen Metallen überein.^[75] Unten: Rumpfniveau-Photoelektronenspektrum des $1s$ -Niveaus von molekular adsorbiertem Stickstoff. Das Spektrum wurde mit Mg_K -Anregung und bei einer Proben temperatur von 300 K unter einem Hintergrunddruck von 10^{-6} mbar Stickstoff aufgenommen. Die Linienlagen mit 405.6 und 400.5 eV passen gut zu den Beobachtungen an Eisen, nicht aber die Intensitätsverteilung zwischen dem hochenergetischen Hauptsignal und dem niederenergetischen Satelliten, der zu intensiv ist und damit anzeigt, dass eine weitere Spezies vorhanden sein sollte. Diese kann jedoch nicht atomarer Stickstoff sein, der eine einzelne XPS-Linie bei 397.0 eV in völliger Übereinstimmung mit den Messungen an Eisen aufweist.^[76] Der Einschub zeigt eine AFM-Aufnahme der Nanostruktur der Probenoberfläche an Luft. Die Höhe der etwa 100 nm breiten Stufen beträgt 2 nm. Die vielfach vorhandenen Stufenkanten dürften die aktiven Zentren enthalten.

derlich ist, wurde aufbauend auf Vorarbeiten mit Kohlenstoff und basischen Oxiden als Träger^[55–66] in jüngster Zeit auf ein derartiges Niveau gebracht, dass diese Systeme mit Recht als eine neue Generation von Ammoniak synthese katalysatoren^[45] bezeichnet werden können. Gleichzeitig wurde eine funktionale Charakterisierung mithilfe temperaturprogrammierter Methoden^[49] vorgenommen, welche zu einem quantitativen mikrokinetischen Modell der Ammoniak synthese an Ru-Partikeln führte. Bemerkenswert an dieser Entwicklung ist, dass das beste System, das in früheren Studien experimentell ermittelt wurde, im Rahmen eines Fast-Screening-

Projektes auch studiert, aber für nicht sehr wirksam befunden wurde, wie aus einer neueren Übersichtsarbeit zu erfahren ist.^[67] Die von theoretischen Überlegungen (siehe oben) getragene Untersuchung mit äußerst sorgfältigen Verfahren hat sich der Routinetestung als überlegen erwiesen.^[68]

Das Zusammenwachsen der Kenntnisse über Modellkatalyse und reale Katalyse im Ru-System wird direkt sichtbar, seit durch hochauflösende Elektronenmikroskopie auch Bilder der aktivierten Ru-Partikel und ihres Bariumoxid-Promotors zugänglich sind.^[69] Diese zeigen facettierte Partikel von 2–5 nm Durchmesser, welche teilweise von ungeordneten Fragmenten bedeckt sind, die als Bariumoxid interpretiert wurden. Teile dieser Facetten haben die gleiche Orientierung, wie sie für die Stufenstrukturen in den Modellexperimenten^[50] gefunden wurden.

Die gezielten Experimente zum Verständnis der Ammoniak synthese, die in den vergangenen Jahren aufbauend auf die wegweisenden Untersuchungen von Ertl^[7] und Somorjai^[19] durchgeführt wurden, ermöglichten eine quantitative theoretische Beschreibung der Reaktion unabhängig vom Katalysatorsystem. Aus diesen Arbeiten stammen zwei Vorhersagen für die künftige Weiterentwicklung des Gebietes.

Zunächst konnte basierend auf rein theoretischen Kenntnissen der Materialeigenschaften, des Reaktionsablaufes und der Theorie des Übergangszustandes eine quantitative Beschreibung der Vulkankurve zur katalytischen Wirksamkeit der Elemente in der Ammoniak synthese gegeben werden. Diese Beschreibung erlaubte die gezielte Vorhersage der besonderen katalytischen Wirksamkeit von Legierungssystemen^[70,71] mit extremen Eigenschaften auf der Vulkankurve. Die Arbeiten zum Co-Mo-N-System^[39,70] führten annähernd zeitgleich mit erheblich unterschiedlicher Motivation zu sehr ähnlichen Ergebnissen und belegen auf eindrucksvolle Weise, wie die Theorie der chemischen Intuition ebenbürtig zu werden beginnt, wenn es um die begründete Wahl von Forschungsthemen geht. Lässt man das „alte“ empirische Vorwissen außer Acht, so kann man von einem eindrucksvollen Beispiel des Designs eines katalytischen Systems^[72] sprechen, das auf rein theoretischen Kenntnissen über den Ablauf der Zielreaktion beruht. Dass mit neuen Systemen die Bäume allerdings nicht sofort in den Himmel wachsen, belegen die Daten der Katalysatoren, die ihre hervorragende Wirkung nur bei relativ geringen Umsätzen zeigen und deren Stabilität noch keineswegs befriedigend ist. Hier ist noch einige Forschungsarbeit vonnöten.

Eine andere Herausforderung bietet die Theorie dem Experimentator mit der Vorhersage einer biomimetischen Ammoniak synthese bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck über vorzugsweise elektrochemische Verfahren mit einer Effizienz ähnlich der heutiger Verfahren.^[73]

Die Antwort auf die im Titel gestellte Frage kann somit lauten, dass es keine andere praktisch relevante Reaktion gibt, bei der das Gesamtverständnis von Theorie, Modellexperimenten und realer Katalyse so eng verzahnt und so weit entwickelt ist wie bei der Hochdrucksynthese von Ammoniak nach Haber und Bosch. Diese Feststellung gilt mittlerweile nicht nur für das Eisensystem, sondern auch für das Rutheniumsystem und in absehbarer Zukunft auch für das Co-Mo-N-Legierungssystem. Bemerkenswert ist, dass es bis zum

Verständnis des Eisensystems noch Jahrzehnte und des Rutheniumsystems etwa 10 Jahre dauerte und dass es beim Legierungssystem nur noch wenige Jahre sein werden, und dies, obwohl der Katalysator jeweils chemisch und strukturell komplexer wurde. Analysiert man die Hintergründe dieser Erfolgsgeschichte, so fallen nicht nur die nach fast 30 Jahren immer noch anhaltende Überzeugungskraft der Pionierexperimente und die enorme Reifung experimenteller und theoretischer Methoden, sondern auch die gestiegene Zielgerichtetheit der weltweiten Forschungsanstrengungen auf. Hieran hat das dänische nationale Netzwerk aus industrieller und akademischer Forschung einen erheblichen Anteil, das seit mehr als 10 Jahren in unterschiedlichen Förderungsformen existiert.

Die „unendliche Geschichte“ ist noch nicht zu Ende geschrieben. Neben Fragen zu den Elementarschritten der Reaktion und der Bedeutung von Realstruktur und Subnitridenten für die Katalysatorwirksamkeit sowie der nun offenen Frage nach neuen Katalysatormaterialien gibt es auch Herausforderungen in der Entwicklung neuer Anwendungen. Ammoniak wäre ein günstiges Speichermolekül für Wasserstoff zum Betrieb von Brennstoffzellen, da es frei von Kohlenstoffatomen ist und der gewonnene Wasserstoff daher die Brennstoffzellen nicht vergiftet sowie keine schädlichen Beiträge für die Umweltbilanz entstehen. Die Synthese von Ammoniak aus den Elementen und seine Spaltung in sie werden gut beherrscht. Gelänge eine praktikable und sichere Übertragung der industriellen Logistik^[74] in den Endverbraucherbereich, so stünde eine leistungsfähige Alternative für die heute diskutierten Kohlenwasserstoffe zur Herstellung von Wasserstoff für Brennstoffzellen zur Verfügung.

Eingegangen am 1. März 2002 [M1553]

- [1] J. Leigh, *Chem. Br.* **2001**, 37, 23–24.
- [2] I. Dybkjaer in *Ammonia, Catalysis and Manufacture* (Hrsg.: A. Nielsen), Springer, Heidelberg, **1995**, S. 199–308.
- [3] A. Mittasch, *Z. Elektrochem.* **1930**, 36, 569–581.
- [4] A. Mittasch, *Adv. Catal.* **1950**, 2, 81–104.
- [5] G. Marnellos, M. Stoukides, *Science* **1998**, 282, 98–100.
- [6] M. Boudart, *Top. Catal.* **2000**, 13, 147–149.
- [7] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1983**, 1, 1247–1253.
- [8] I. Alstrup, I. Chorkendorff, S. Ullmann, *J. Catal.* **1997**, 168, 217–234.
- [9] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, B. Hammer, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **1999**, 182, 479–488.
- [10] J. J. Mortensen, M. V. Ganduglia-Pirovano, L. B. Hansen, B. Hammer, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1999**, 422, 8–16.
- [11] P. Stoltze, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **1988**, 110, 1–10.
- [12] R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 1697–1746.
- [13] A. Kotarba, A. Baranski, S. Hodorowicz, J. Sokolowski, A. Szytula, L. Holmlid, *Catal. Lett.* **2000**, 67, 129–134.
- [14] A. Baranski, R. Dziembaj, A. Kotarba, J. M. Lagan, J. Lojewska, E. Pieprzyk, L. Mleczko, M. Baerns, *Appl. Catal. A* **1997**, 162, 133–148.
- [15] B. Herzog, D. Herein, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **1996**, 141, 71–104.
- [16] J. Schütze, W. Mahdi, B. Herzog, R. Schlögl, *Top. Catal.* **1994**, 1, 195–214.
- [17] F. H. Herbstein, J. Smuts, *J. Catal.* **1963**, 2, 69–78.
- [18] B. Holme, P. Skaugset, J. Taftø, *Appl. Catal. A* **1997**, 162, 149–159.
- [19] D. R. Strongin, J. Carrazza, S. R. Bare, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1987**, 103, 213–215.
- [20] D. R. Strongin, G. A. Somorjai in *Catalytic Ammonia Synthesis* (Hrsg.: J. R. Jennings), Plenum, Oxford, **2002**, S. 133–176.
- [21] K. Homann, H. Kühlenbeck, H. J. Freund, *Z. Phys. Chem.* **1997**, 198, 135–147.
- [22] K. Homann, H. Kühlenbeck, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **1995**, 327, 216–224.
- [23] R. C. Egeberg, S. Dahl, A. Logadottir, J. H. Larsen, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* **2001**, 491, 183–194.
- [24] G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* **2001**, 75, 1–12.
- [25] N. D. Lang, S. Holloway, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1985**, 150, 24–38.
- [26] A. Jedynak, Z. Kowalczyk, D. Szmigiel, J. Zielinski, *Pol. J. Chem.* **2001**, 75, 1801–1805.
- [27] B. N. Kuznetsov, V. M. Perov, A. M. Alekseev, V. I. Yakerson, *Kinet. Catal.* **2001**, 42, 92–96.
- [28] K. Engvall, A. Kotarba, L. Holmlid, *J. Catal.* **1999**, 181, 256–264.
- [29] A. Kotarba, M. Hagstrom, K. Engvall, J. B. C. Pettersson, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, 63, 219–224.
- [30] G. Weinberg, B. Beran, M. Muhler, R. Schlögl, A. Dent, T. Rayment, *Appl. Catal. A* **1997**, 163, 83–99.
- [31] S. Guan, H. Z. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 2891–2895.
- [32] C. J. H. Jacobsen, J. Z. Jiang, S. Morup, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1999**, 61, 115–120.
- [33] S. M. Yunusov, E. S. Kalyuzhnaya, H. Mahapatra, V. K. Puri, V. A. Likholobov, V. B. Shur, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 139, 219–225.
- [34] S. Dahl, E. Tornqvist, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2001**, 198, 97–102.
- [35] K. Aika, K. Tamaru in *Ammonia* (Hrsg.: A. Nielsen), Springer, Heidelberg, **1995**, S. 104–143.
- [36] A. Ozaki, K. Aika in *Catalysis, Science and Technology* (Hrsg.: J. R. Andersen, M. Boudart), Springer, Heidelberg, **1985**, S. 88–154.
- [37] C. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1970**, 74, 401–409.
- [38] R. Kojima, K. Aika, *Appl. Catal. A* **2001**, 219, 141–147.
- [39] R. Kojima, K. Aika, *Appl. Catal. A* **2001**, 219, 157–170.
- [40] R. Kojima, K. Aika, *Appl. Catal. A* **2001**, 218, 121–128.
- [41] R. Kojima, K. Aika, *Appl. Catal. A* **2001**, 215, 149–160.
- [42] R. Kojima, K. Aika, *Chem. Lett.* **2000**, 514–515.
- [43] R. Kojima, K. Aika, *Appl. Catal. A* **2001**, 209, 317–325.
- [44] R. Kojima, K. Aika, *Chem. Lett.* **2000**, 912–913.
- [45] H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1093–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1061–1063.
- [46] K. Jacobi, *Phys. Status Solidi A* **2000**, 177, 37–51.
- [47] K. Jacobi, H. Dietrich, G. Ertl, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 121, 558–561.
- [48] H. Dietrich, P. Geng, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 375–381.
- [49] O. Hinrichsen, A. Hornung, M. Muhler, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, 22, 1039–1042.
- [50] C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, P. L. Hansen, E. Tornqvist, L. Jensen, H. Topsøe, D. V. Prip, P. B. Moenshaug, I. Chorkendorff, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 163, 19–26.
- [51] S. Dahl, J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, E. Tornqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2000**, 192, 391–399.
- [52] S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Tornqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1814–1817.
- [53] S. Dahl, P. A. Taylor, E. Tornqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **1998**, 178, 679–686.

- [54] J. J. Mortensen, Y. Morikawa, B. Hammer, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **1997**, 169, 85–92.
- [55] Y. Izumi, K. Aika, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10346–10353.
- [56] H. B. Chen, J. D. Lin, Y. Cai, X. Y. Wang, J. Yi, J. Wang, G. Wei, Y. Z. Lin, D. W. Liao, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 180, 328–335.
- [57] B. C. McClaine, S. E. Siporin, R. J. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7525–7532.
- [58] C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2001**, 200, 1–3.
- [59] C. H. Liang, Z. B. Wei, Q. Xin, C. Li, *Appl. Catal. A* **2001**, 208, 193–201.
- [60] I. Rossetti, N. Pernicone, L. Forni, *Appl. Catal. A* **2001**, 208, 271–278.
- [61] W. Rarog, I. Lenarcik, Z. Kowalczyk, J. Sentek, M. Krukowski, J. Zielinski, *Pol. J. Chem.* **2000**, 74, 1473–1478.
- [62] W. Rarog, Z. Kowalczyk, J. Sentek, D. Skladanowski, J. Zielinski, *Catal. Lett.* **2000**, 68, 163–168.
- [63] L. Forni, D. Molinari, I. Rossetti, N. Pernicone, *Appl. Catal. A* **1999**, 185, 269–275.
- [64] Z. Kowalczyk, S. Jodzis, W. Rarog, J. Zielinski, J. Pielaszek, A. Presz, *Appl. Catal. A* **1999**, 184, 95–102.
- [65] Y. Niwa, K. Aika, *Res. Chem. Intermed.* **1998**, 24, 593–603.
- [66] Z. H. Zhong, K. Aika, *Chem. Commun.* **1997**, 1223–1224.
- [67] O. Hinrichsen, *Catal. Today* **1999**, 53, 177–188.
- [68] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2467–2470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2333–2336.
- [69] T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsøe, C. J. H. Jacobsen, *Science* **2001**, 294, 1508–1510.
- [70] C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, B. S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8404–8405.
- [71] A. Logadottir, T. H. Rod, J. K. Nørskov, B. Hammer, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2001**, 197, 229–231.
- [72] J. M. Thomas, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 316–319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 311–312.
- [73] T. H. Rod, A. Logadottir, J. K. Nørskov, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 5343–5347.
- [74] A. Nielsen in *Ammonia, Catalysis and Manufacture* (Hrsg.: A. Nielsen), Springer, Berlin, **1995**, S. 330–345.
- [75] H. J. Freund, B. Bartos, R. P. Messmer, M. Grunze, H. Kühlenbeck, M. Neumann, *Surf. Sci.* **1987**, 185, 187–202.
- [76] M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H. J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M. C. Tsai, G. Ertl, J. Küppers, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 850–853.





Unsere Bestseller
als limitierte Sonderausgaben
zum Jahr der Chemie

sFr. 19,-
**NUR
€ 12,50***






*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

John Emsley

Parfum, Portwein, PVC ...
Chemie im Alltag
ISBN 3-527-30789-3

John Emsley wurde für dieses Werk mit dem renommierten Rhone-Poulenc-Preis für Wissenschaftsjournalismus ausgezeichnet.

Die Fortsetzung des Erfolgstitels!
John Emsley

Sonne, Sex und Schokolade
Mehr Chemie im Alltag
ISBN 3-527-30790-7

Jan Koolmann/ Hans Moeller/
Klaus-Heinrich Röhm (Hrsg.)

Kaffee, Käse, Karies ...
Biochemie im Alltag
ISBN 3-527-30792-3

Welchen Kick erhalten wir durch unsere morgendliche Tasse Kaffee, warum lockt uns der köstliche Duft von Gewürzen oder Parfum und wie kommen die Löcher in den Käse?

F. R. Kreißl und Otto Krätz

**Feuer und Flamme,
Schall und Rauch**
**Schauexperimente und
Chemiehistorisches**
ISBN 3-527-30791-5

www.wiley-vch.de



WILEY-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim