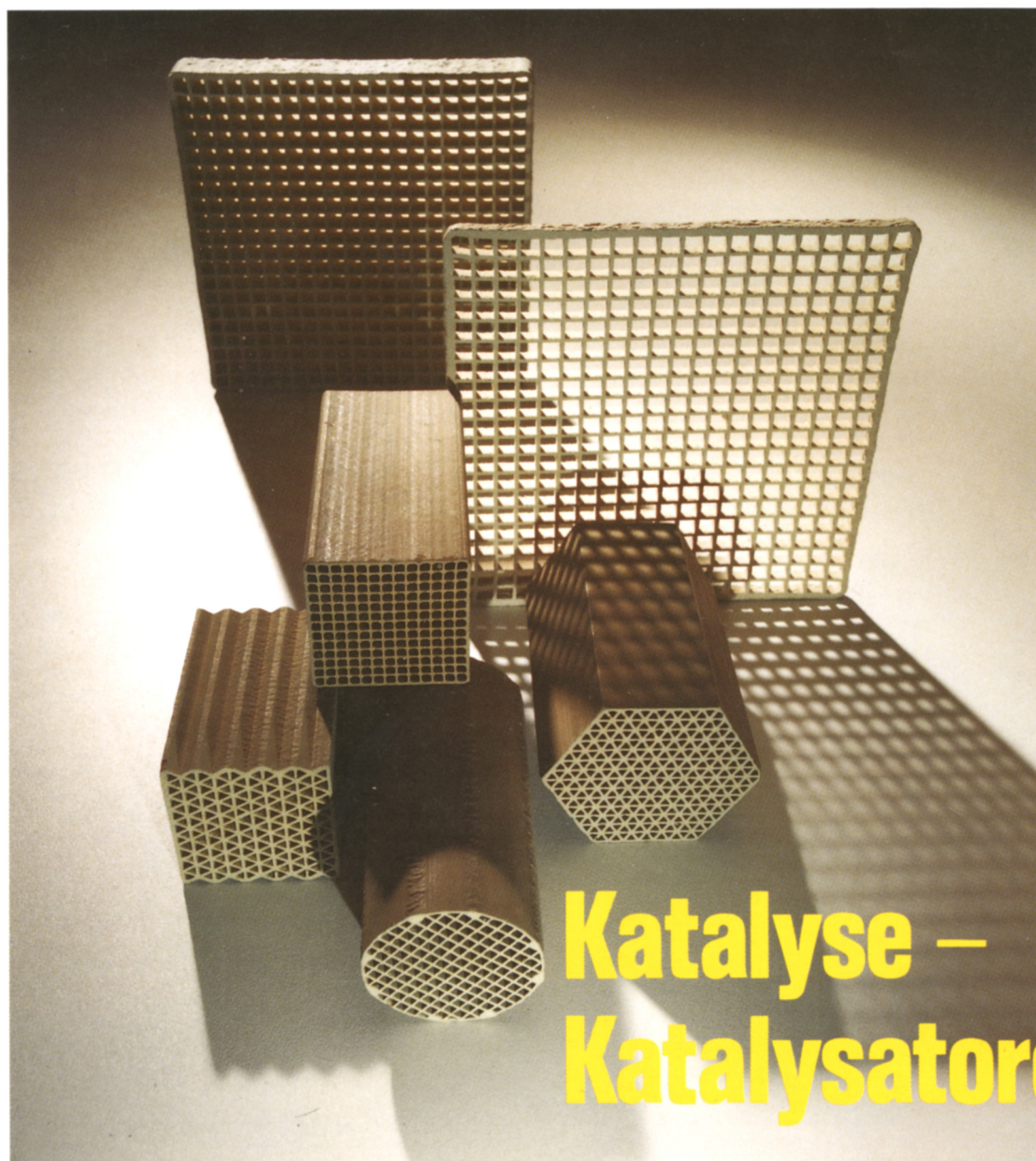


# *Praxis der Naturwissenschaften*

# **Chemie**

Aulis Verlag Deubner & Co KG · Köln



# Ammoniak-Synthese

## Historische und mechanistische Anmerkungen

R. Schwankner und M. Eiswirth

„At Ludwigshafen I plunged into a world of research and development on a gigantic scale such as I had never seen. The Badische was one of the largest, oldest and most successful chemical companies in the world. The management had had time to balance the cost of new industries against the earnings which they produced, and had reached the conclusions that sound industrial research was the most profitable of all their investments.“ (*Frank A. Howard*, Standard Oil um 1925 [1])

### 1 Frühgeschichte der Ammoniak-Synthese

*Priestley* stellte 1773 zum ersten Mal gezielt reines Ammoniak durch Destillation von Salmiak mit Ätzkalk her.

Der Funkenüberschlag in einer Ammoniakatmosphäre bzw. das Leiten durch ein glühendes Glasrohr führten zur Analyse der so erhaltenen „alkaline air“ [2]

*Berthollet* (der Ältere) ermittelte dabei annähernd die quantitative Zusammensetzung [3–5].

An Versuchen der gezielten Präparation fehlte es fortan nicht, wobei bald die Synthese aus den Elementen favorisiert wurde, wie *Austin* bereits 1788, wie folgt, bemerkt:

„si l'azote et le hydrogène se recontrent à l'instant qu'ils quittent les substances solides ou liquides dans lesquelles elles étaient fixées et avant que leurs molécules aient été écartées les unes des autres . . .“ [6].

Nicht unerwähnt bleiben sollen die bereits im 19. Jahrhun-

dert erfolgten synthetischen Anstrengungen mit Hilfe von Druckerhöhung.

*Biot* und de *Laroche* gingen so der Frage nach, ob bei den in großer Meerestiefe lebenden Fischen, die in der Schwimmblase enthaltene Luft „dadurch verschwinden müsse“, daß sich unter hohem Druck ihre Bestandteile verbinden.

Verschiedene Gasgemische, darunter auch (!) Wasserstoff und Stickstoff, wurden „in dem Verhältnis, welches Ammoniak ergibt“, in einseitig geschlossenen Röhren über Quecksilber in große Meerestiefen (bis zu 540 m  $\approx$  50 bar) verbracht, allerdings wurde in keinem Fall eine Verbindung der Gase indiziert [7].

*Thénard* stellte nach vorangegangenen, erfolglosen Katalyseversuchen von *Döbereiner* zum N/H-System fest, daß sich Ammoniak gut, in mit Eisen gefüllten, glühenden Porzellanrohren zersetzen läßt, das Metall dabei beständig wirkt und sein Gewicht unverändert bleibt, der Katalysator jedoch „brüchig“ wird [4].

Trotz zahlloser Anstrengungen sollte es beginnend mit *Berthollet* 125 Jahre dauern, bis es *Fritz Haber* in einer Hochdruckapparatur (Abb. 2) gelang, Ammoniak aus den Elementen herzustellen [8].

Dieser Syntheserfolg war wohl in erster Linie auf die inzwischen fortgeschrittenen Konzepte (Massenwirkungsgesetz, chemisches Gleichgewicht) der noch jungen Disziplin „Physikalische Chemie“ zurückzuführen [9].

Abb. 1 zeigt, warum viele berühmte Physikochemiker, darunter *Nernst* und *Ostwald*, mit ihren diesbezüglichen Bemühungen scheiterten. Bei Normaldruck ist Ammoniak erst bei relativ niedriger Temperatur ( $\vartheta < 300^\circ\text{C}$ ) zugänglich und dann nur mit einer Ausbeute von wenigen Prozent [11]. Wird andererseits unter moderatem Druck, etwa 75 bar, experimentiert, so wird oberhalb  $\vartheta = 600^\circ\text{C}$  die Ausbeute durch den thermischen Zerfall des Ammoniak-Moleküls reguliert. *Haber* gelang es, zusammen mit seinem englischen Assistenten *Le Rossignol*, einen Versuchsaufbau zu realisieren, welcher am 2. Juli 1909 eine Produktionsrate von 90 g/h erreichte [8].

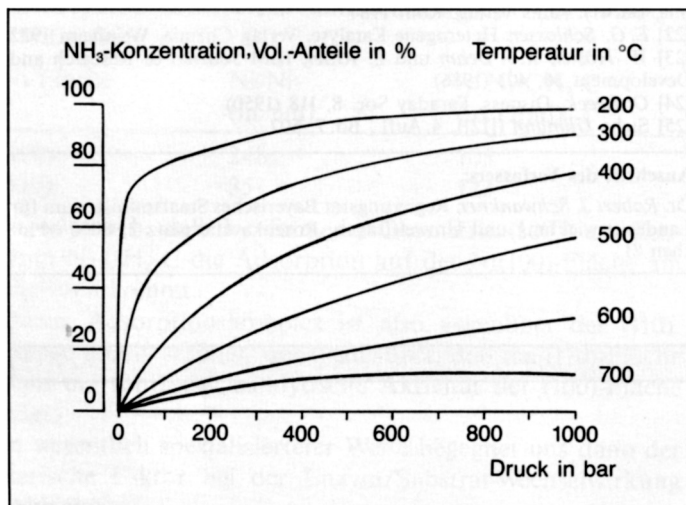


Abb. 1: Gleichgewichtskonzentration von Ammoniak als Funktion von Druck und Temperatur

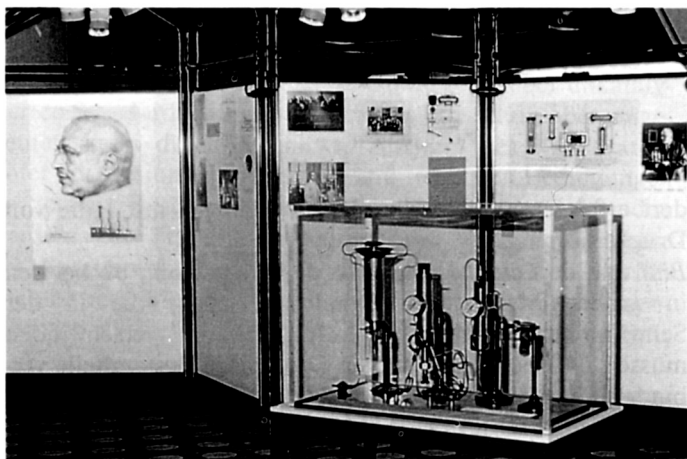


Abb. 2: Haber-Apparatur auf der historischen Ausstellung (K. Becker, R. J. Schwankner) des 8. Internationalen Katalyse-Kongresses, Berlin 1984 (Photo: K. Becker und R. J. Schwankner)

*Habers* bahnbrechende Idee war es, das mit Katalysator gefüllte Reaktionsreaktor im geschlossenen Kreislauf zu betreiben (Abb. 3).

Im März 1909 konnte *Haber* durch Einsatz eines Osmiumkatalysators unter den Reaktionsbedingungen  $\vartheta = 600^\circ\text{C}$ ,  $p = 175$  bar die Ammoniakausbeute auf 8 % in die Höhe treiben.

Die ersten, allerdings noch im Zeichen gegenseitiger Skepsis verlaufenden Sondierungsgespräche mit der BASF waren schon im Februar 1908 aufgenommen worden. *Haber* brachte schließlich seine Resultate ein, die „Badische“

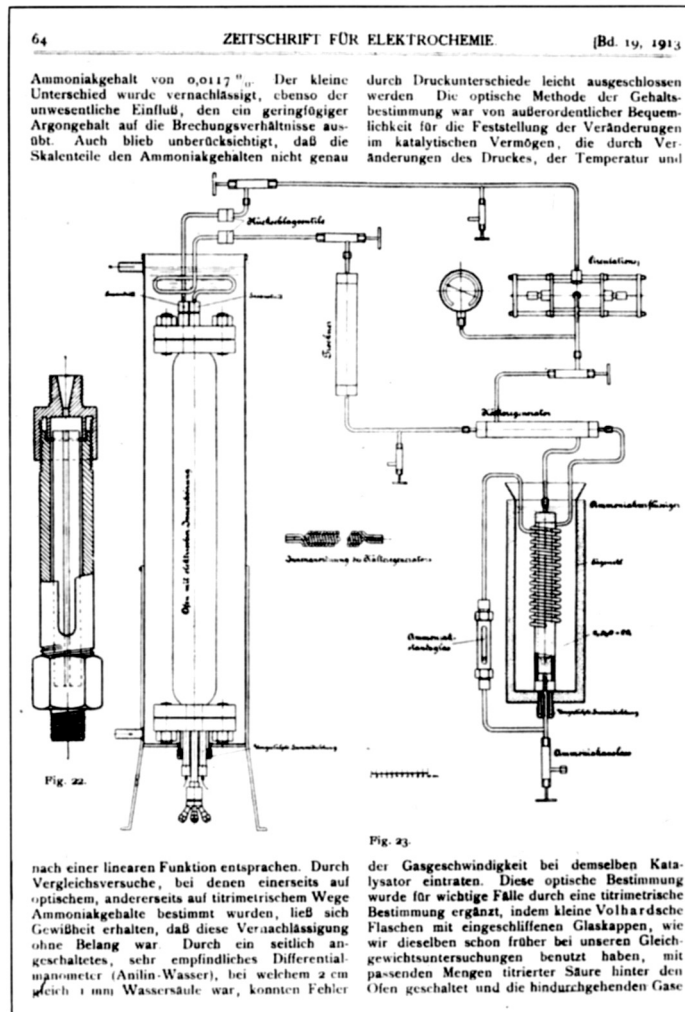


Abb. 3 Habersche Umlaufapparatur (Haber 1909, [21])

betrachte *Bosch* (1874—1940) mit der Aufgabe, den Versuch einer großtechnischen Realisierung zu wagen.

Schon 1911, nach einer aus heutiger Sicht abenteuerlich kurz anmutenden Zeitspanne begannen die Planungen für die Ammoniakfabrik, welche bereits am 19. September 1913 in Betrieb genommen wurde. Bei einem Katalysatorvolumen von  $V = 90$  l und dem Betriebsdruck  $p = 200$  bar betrug die Tagesproduktion 2–5 t.

1911 wurde die Ammoniakanlage in Oppau errichtet, die nach dem *Haber-Bosch*-Verfahren arbeitete und bereits 1917 eine Jahresproduktion von 60 000 t erreichte.

Heute stellt synthetisches Ammoniak eines der wichtigsten Produkte der chemischen Industrie dar; die Weltjahresproduktion nähert sich  $10^8$  t [12]. Die größten Reaktoren erreichen dabei eine Kapazität von 1500 t/d. Das den Reaktor verlassende Prozeßgas wird zur Abscheidung von Ammoniak gekühlt und nach Zwischenkompression rezykliert.

Trotz trickreicher Versuche, etwa durch Wärmeaustausch den Energiebedarf zu drosseln, liegt dieser derzeit bei 600 kWh/t [12].

## 2 Evolutorische Optimierung des Katalysatorsystems

*Haber* hat eine Reihe von Metallen als heterogene Katalysatoren für die Ammoniaksynthese ausgetestet, wobei er besonders mit Osmium und mit metallischem Uran gute Erfahrungen machte.

CHEMISCHE ELEMENTE, DIE ALS AMMONIAK-KATALYSATOREN GENANNT SIND																					
Nn																	H				
He	Li Chis- holm, Kent (1860)	Be															B Max- well, Lyte (1874)	C Faraday (1825) Erdmann, Marchand (1856)	N	O	F
Ne	Na Chis- holm, Kent (1860)	Mg Perman, Atkin- son (1904)															Al Perman, At- kinson (1904)	Si	P Max- well, Lyte (1874)	S	Cl
Ar	K Chis- holm, Kent (1860)	Ca Fleck (1848)	Sc		Ti Tellier (1865)	V Max- well, Lyte (1874)	Cr Max- well, Lyte (1874)	Mn Max- well, Lyte (1874)	Fe Berthollet (1808) Ostwald (1900) Haber, van Oordt (1904)	Co Max- well, Lyte (1874)	Ni Max- well Lyte (1884)	Cu Thénard (1813)	Zn Fara- day (1825)	Ga	Gc	As Max- well, Lyte (1874)	Se	Br			
Kr	Rb Chis- holm, Kent (1860)	Sr Chis- holm, Kent (1860)	Y		Zr	Nb	Mo Whitehouse (1907) Brunel, Woog (1907)	Tc	Ru Pier 1912	Rh	Pd Perman, Atkin- son (1904)	Ag Thénard (1902)	Cd Wolter- eck (1902)	In	Sn Max- well, Lyte (1874)	Sb Max- well, Lyte (1874)	Te	I			
X	Cs Chis- holm, Kent (1860)	Ba Chis- holm, Kent (1860)	La		Hf	Ta	W Whitehouse (1907) Haber (1909)	Re	Os Haber (1909)	Ir	Pt Thénard (1813)	Au Thénard (1813)	Hg Perman, Atkin- son (1904)	Tl	Pb Max- well, Lyte (1874)	Bi Max- well, Lyte (1874)	Po	At			
Rn	—	Ra Perman (1911)	Ac		Th Brunel, Woog (1907)	Pa	U Maxwell- Lyte (1874) Haber (1909)	Np	Pu	Am	Cm										
			Ce Maxwell, Lyte (1974)		Seltene Erden Goldschmidt (1905)																

Abb. 4: Ammoniak-Katalysatoren im PSE aus [4]

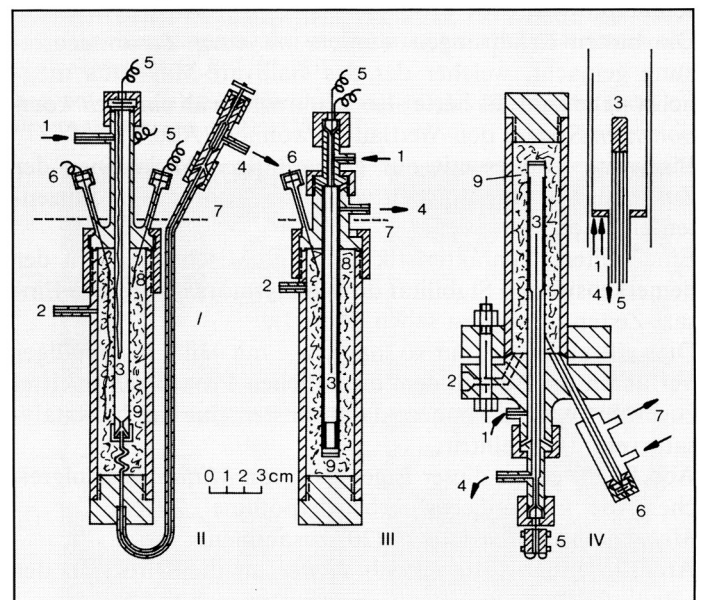
Er selbst wurde 1912 zum Gründungsdirektor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin, berufen und wandte sich somit neuen Aufgaben zu, zum Beispiel der Reaktionskinetik, der Landesverteidigung und dem Projekt der Meergoldgewinnung [14, 15]. Auf die weitere Entwicklung des Ammoniak-Katalysators hat er nur mehr wenig Einfluss genommen. Dieses herausfordernde Unternehmen lag in den Händen des BASF-Chemikers *Mittasch* [4, 9], der sich zuvor schon lange mit Untersuchungen zur Stickstoff-Fixierung (in Form von Metallnitriden) befaßt hatte. *Mittasch* hielt in seinem Labortagebuch (24. Februar 1909 [9]) seine wesentliche Arbeitshypothese fest: *die Beeinflussbarkeit katalytischer Eigenschaften von Metallen durch geringfügige Zuschläge von Additiven*. Er war sich darüber im klaren, daß zahlreiche Katalysatorsysteme (vgl. Abb. 7) zu einer Neuuntersuchung anstanden und daß die einzelnen Proben den Bedingungen des *Haber-Experiments* zu unterwerfen waren.

Jede Katalysatorprobe wurde im Zuge eines, bis dahin in den Ausmaßen unbekanntem, Screening-Verfahrens für 24–48 h in einen Durchflußreaktor (Abb. 5) eingesetzt.

Bereits im Jahre 1919 waren mehr als 4000 Systeme bei etwa 10000 Einzelexperimenten ausgetestet worden. Trotzdem kristallisierte es sich langsam heraus, daß der schon früh

Abb. 5: Ofenkonstruktion nach *Nernst, Haber, BASF* [4]

1 Gasgemisch-Eingang, 2 Druckausgleich zum Heizraum, 3 Katalysatorraum, 4 Reaktionsgas-Ausgang, 5 Thermoelement, 6 Heizstrom, 7 Kühlwasserstand bzw. -leitung, 8 Kirchenbauersche Konusdichtung, 9 Wärmeisolierung



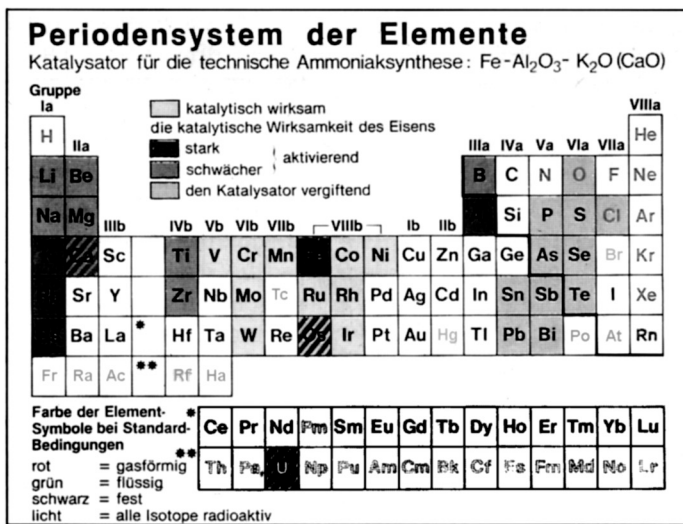


Abb. 6: Katalysatoren und Gifte im Mehrkomponenten-Ammoniak-katalysator aus [10]

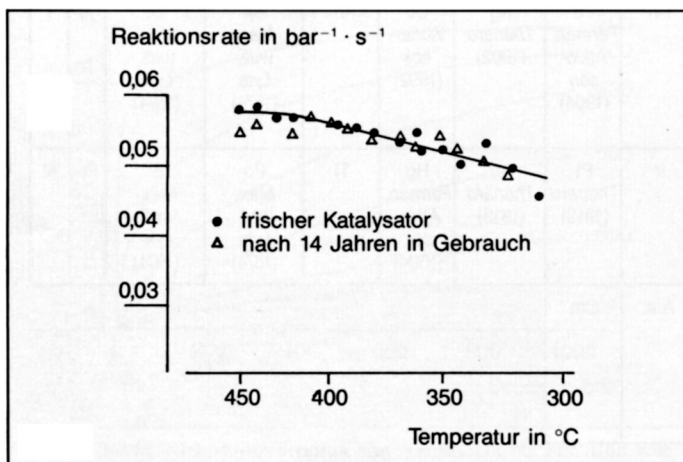


Abb. 7: BASF-Katalysator S 6—10 für die Ammoniaksynthese: — frisch eingesetzter Katalysator, — Katalysator nach 14jähriger Einsatzzeit [9]

bekannteste Eisen-Katalysator [17, 18] eine Sonderstellung einnimmt (Abb. 6). Relativ vielversprechende Resultate erhielt man im Gegensatz zu reinstem Eisen mit dem Ausgangsmaterial Magnetit aus Gällivare (Schweden). Nahm man reinstes Eisen und versetzte es mit Aluminiumoxid, sowie kleinen Zuschlägen von Pottasche und Kalk, so ließ sich ein geeigneter Katalysator für die Ammoniak-Synthese erschmelzen [19].

Die besten Erfahrungen wurden mit einer Zusammensetzung gemacht, welcher der des Gällivare-Magnetits möglichst nahe kam. Es hatte also schon sehr früh ein *Mehrkomponenten-System* den Wettlauf gewonnen (Abb. 6).

Bis heute wird es mit nur geringfügigen Variationen der Zusammensetzung weltweit von allen Ammoniakproduzenten eingesetzt.

Eine weitere Charakteristik der o.g. Mischung ist in der bemerkenswerten Stabilität des Katalysators über lange Einsatz-Zeiten hinweg zu sehen (Abb. 7).

Dies gilt allerdings nur so lange, wie mit Hilfe aufwendiger Verfahren die Edukte dem eigentlichen Prozeß schwefelfrei zugeführt werden können, da ansonsten eine rasche Katalysatorvergiftung eintritt.

Abb. 8 faßt einige dieser Ergebnisse von *Mittaschs* erfolgreicher, wie folgenreicher Arbeitshypothese „Katalysator = Mehrkomponentensystem“ [20] zusammen.

Am 17. Januar 1910 schrieb *Haber* an die Direktion der „Badischen“:

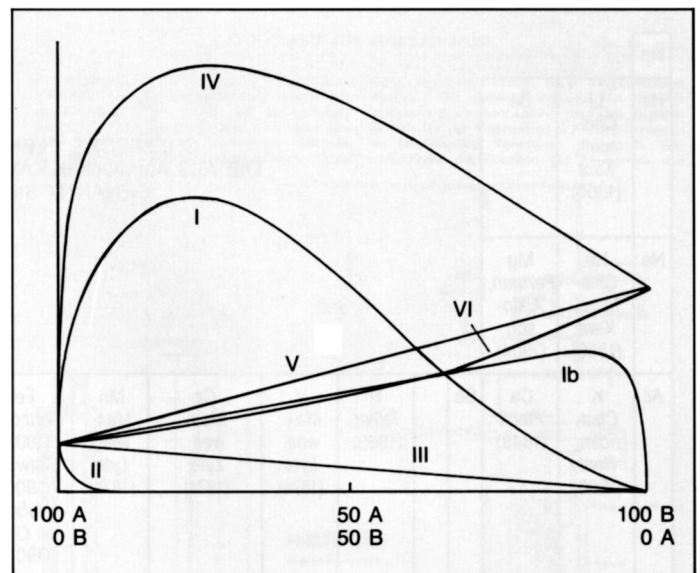


Abb. 8: Zweikomponentenkatalysator (A, B) zur Ammoniaksynthese nach *Mittasch* [4]

- I Eisen auf Tonerde
- Ib Eisen auf Quarz
- II Katalysatorvergiftung (z. B. durch Schwefel)
- III, V Additiver Effekt
- IV Synergistische Aktivierung (z. B. Fe-Mo)
- VI Desaktivierung

Tab. 1: Oberflächen-Zusammensetzungen vs. Volumenkonzentrationen der Spezies (Fe, K, Al, Ca, O) des Ammoniak-Katalysatorsystems S 6-10 (BASF), (ermittelt durch *Auger-Spektroskopie*) nach *Ertl et al.* [25]

	Fe	K	Al	Ca	O
Volumen-Zusammensetzung	40,5	0,35	2,0	1,7	53,2
Oberflächen-Zus. (vor Reduktion)	8,6	36,1	10,7	4,7	40,0
Oberflächen-Zus. (nach Reduktion)	11,0	27,0	17,0	4,0	41,0

„Es freut mich außerordentlich, daß Herrn Dr. Bosch und seinen Mitarbeitern ein so großer Fortschritt auf dem Gebiet der Ammoniakdarstellung gelungen ist, und ich sage dazu ihm und Ihnen meinen Glückwunsch. Es ist doch merkwürdig, wie in den Dingen immer neue Besonderheiten sich zeigen. Also das Eisen, mit dem Ostwald zuerst gearbeitet hat, das wir dann hunderte Male in reinem Zustand probiert haben, wirkt nun im unreinen Zustand. Ich erkenne wieder, wie man doch jeder Spur bis zu Ende folgen soll. Der Versuch mit Mangan, den ich mit Le Rossignol in dem von Ihnen vervielfältigten Aufsatz beschrieben habe und in dem das Mangan so glänzend wirkte, ohne daß es je gelang, diese Wirksamkeit wieder zu erreichen, versteht sich ja nun leicht. . .

Indem ich nochmals meiner Freude über den Erfolg von Dr. Bosch Ausdruck gebe, bin ich, in der lebhaften Hoffnung, morgen viel Neues von ihm zu lernen,

Ihr hochachtungsvoll ergebener  
gez. *Fritz Haber*“ [4]

### 3 Mikroskopisches Oberflächen-Geschehen

#### 3.1 Industrieller Ammoniak-Katalysator

Im folgenden wird die Darstellung von *Ertl* aufgegriffen, welcher sich durch die Anwendung des Instrumentariums der „surface science“ auf die Untersuchung von heterogenen Katalysatorsystemen spezialisiert hat [22–26].

Der hier betrachtete Katalysator (BASF S 6-10) wird aus Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mit Zuschlägen der Promotoren Kalium-, Calcium- und Aluminiumoxid erschmolzen und anschließend reduzierenden Bedingungen unterworfen. Tab. 1 faßt die Resultate der *Volumen-* und der *Oberflächenanalyse* (*Auger*, XPS [27–29]) zusammen:

Es ist eine ausgesprochene Oberflächenanreicherung der Promotoren festzustellen.

Die Hochtemperaturbehandlung in  $N_2/H_2$ -Atmosphäre (entsprechend dem Edukt-Gemisch) reduziert Eisen in den metallischen Zustand, während die anderen Ionen bezüglich ihrer Valenzzustände unangetastet bleiben. Während die Oberfläche des erschmolzenen und auf entsprechende Korngröße gebrochenen Katalysators (Abb. 9) relativ eben ist und kaum Poren mit Durchmessern kleiner als 100 nm aufweist, tritt eine deutliche Änderung der Oberflächen-Topographie im Zuge der Reduktion ein. Es resultiert ein Netzwerk mit typischen Porendurchmessern von 10–50 nm (Abb. 10), was zu einer beträchtlichen Vergrößerung der inneren Oberfläche führt [30]. Verknüpft man die Auger- mit einer Rasterseinheit („Scanning-Auger“), so erhält man die laterale Elementverteilung auf der Oberfläche. Wie die Inspektion der entsprechenden Auger-Maps (Abb. 11) zeigt, resultiert eine inhomogene Elementverteilung bezüglich Eisen, Kalium, Aluminium, Calcium. Nach der Reduktion (Abb. 12) sind die strukturellen Promotoren Aluminium-/Calciumoxid gleichförmig — mit geringen Konzentrationen in den Eisenbezirken — verteilt. Waren Eisen- und Kaliumbereiche vor der Reaktion voneinander getrennt, so spreitet nun eine K(+O)-Schicht über die Bereiche mit metallischem Eisen, welche bis zu 20–50 % mit einer Monoschicht (K+O) belegt sind [31].

Während Aluminium- und Calciumoxid als *strukturelle Promotoren* anzusehen sind:

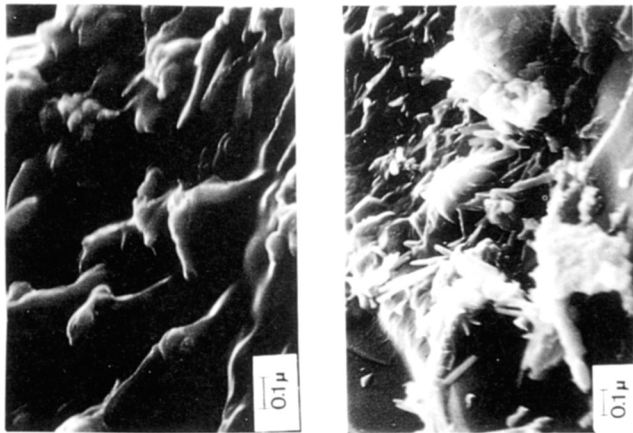
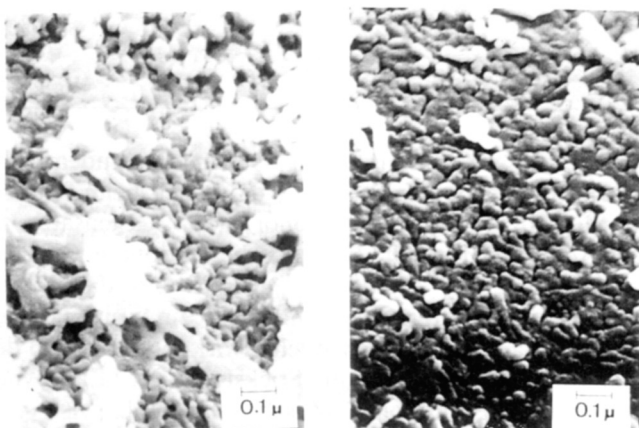


Abb. 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) von typischen Oberflächen-Bezirken eines industriellen Ammoniak-Katalysators (BASF S 6—10) vor der Reduktion (Aufnahme aus G. Ertl [30])

Abb. 10: REM-Aufnahmen der in Abb. 9 wiedergegebenen Oberflächen-Bezirk nach der Reduktion (Aufnahmen aus G. Ertl [30])



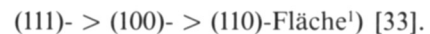
— Aluminiumoxid verhindert das Zusammensintern der reduzierten Eisenpartikel

— Calciumoxid stabilisiert die Mikrostruktur, wirkt die K(+O)-Adsorptionsschicht, wie weiter unten ausgeführt, als *elektronischer Promotor*.

Ihre Gegenwart bewirkt bei industriellen Katalysatoren eine Steigerung der spezifischen Aktivität um bis zu 50 % [32].

### 3.2 Studien an Modellsystemen

Studien an Eisen-Einkristallen unter definierten Bedingungen zeigen unterschiedliche Aktivität bezüglich der Ammoniak-Synthese mit variierender Oberflächen-Orientierung:



Im vorliegenden Fall wurde bei 20 bar gearbeitet, was eine Oberflächen-Spektroskopie in situ ausschließt. Allerdings bleibt bei diesem Experiment der an der Oberfläche gebundene Stickstoff ( $N_{ad}$ ) auch im Vakuum bis  $\vartheta = 400^\circ\text{C}$  (!) *stabil* gebunden, was bei  $H_{ad}$  und  $NH_{3,ad}$  nicht der Fall ist. Eine sich an das Hochdruckexperiment anschließende Analyse in vacuo (Spektrometrie-Vakuum  $\leq 10^{-7}$  bar) gibt also verlässliche Informationen über  $N_{ad}$ -Konzentrationen. Aus der Reihe derartiger Experimente folgt, daß die Ammoniak-Synthese durch die Elementarschritte

<sup>1)</sup> Millersche Indizierung der Eiseneinkristallflächen

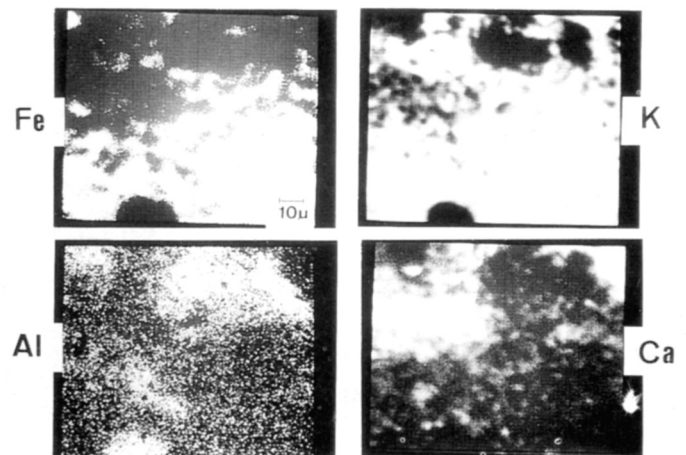
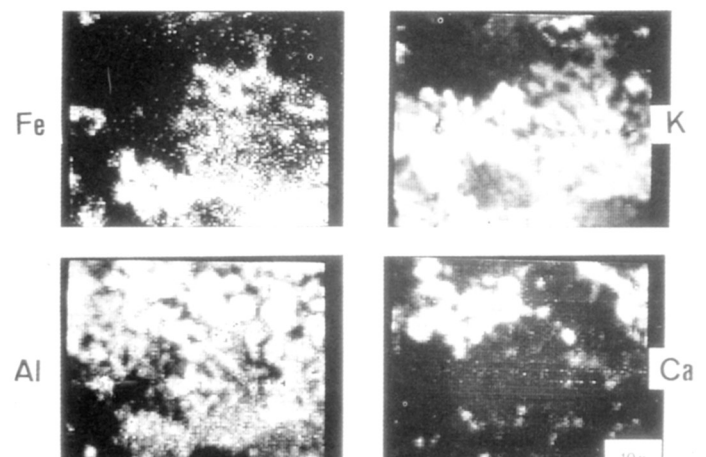


Abb. 11: Laterale Elementverteilung (Fe, K, Al, Ca) ermittelt mit Scanning-Auger-Spektroskopie) des unreduzierten BASF-S-6-10-Katalysators (Aufnahmen aus G. Ertl [25, 30])

Abb. 12: Laterale Elementverteilung (wie in Abb. 11) nach der Reduktion (Aufnahme aus G. Ertl [25, 30])



- Co-Adsorption der Edukte (Abb. 13)
  - dissoziative Chemisorption ( $H_2 \rightarrow H_{ad.}$ ;  $N_2 \rightarrow 2 N_{ad.}$ ),
  - stufenweise Hydrierung von  $N_{ad.}$  zu  $NH_{ad.}$ ;  $NH_{2,ad.}$ ;  $NH_{3,ad.}$ .
  - Produktdesorption ( $NH_{3,ad.} \rightarrow NH_{3,g} + \text{freier Adsorptionsplatz}$ )
- beschrieben werden kann, also die Hydrierung einer *atomaren Stickstoff-Spezies* erfolgt und keine Diimin- ( $HN = NH$ ) bzw. Hydrazin- ( $NH_2-NH_2$ ) Zwischenstufe auftritt.

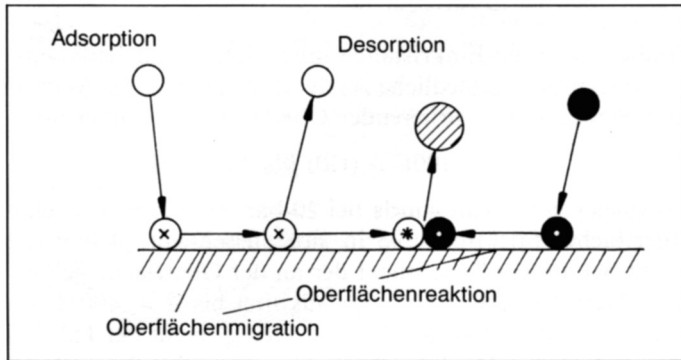
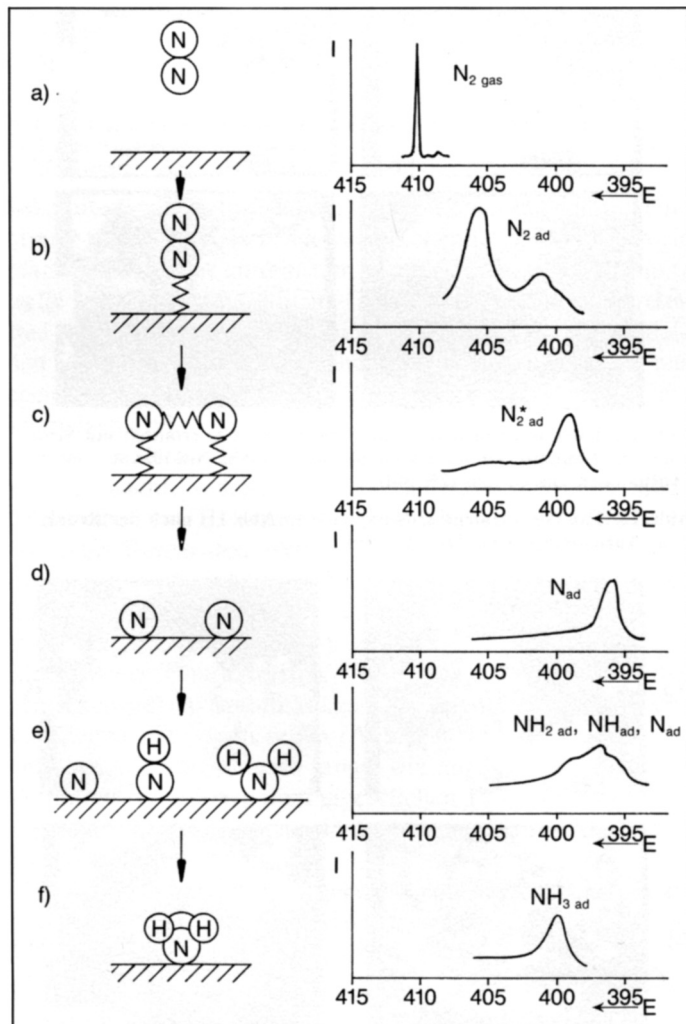


Abb. 13: Formale Darstellung der Co-Adsorption zweier Spezies (○, ●), Abreaktion und Produktdesorption (●)  
z. B.  $N_2 \rightarrow 2 N_{ad.}$ ;  $N_{ad.} + 3 H_{ad.} \rightarrow NH_{3,ad.}$ ;  
 $NH_{3,ad.} \rightarrow NH_{3,g} + \text{freier Adsorptionsplatz}$

Abb. 14: Reaktionsschritte des Stickstoffs bei der Ammoniaksynthese an einer Fe(111)-Einkristallfläche. Als geschwindigkeitsbestimmend erweist sich die aktivierte  $N_{2,ad.}$ -Dissoziation (c  $\rightarrow$  d). Mit Hilfe der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie lassen sich die einzelnen Spezies (ob in molekularer, atomarer, partiell hydrierter oder durchhydrierter Form) im adsorbierten Zustand zuordnen (nach G. Ertl, aus [34])

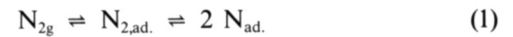


Mit Hilfe der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie gelingt es, die Spezies  $N_{2,ad.}$  und  $N_{ad.}$  deutlich voneinander zu unterscheiden und somit den molekularen Mechanismus auszuschließen (vgl. Abb. 14 [34]).

Die thermodynamische Situation gibt Abb. 15 in Form eines schematischen Potentialdiagramms der einzelnen angesprochenen Reaktionsschritte wieder.

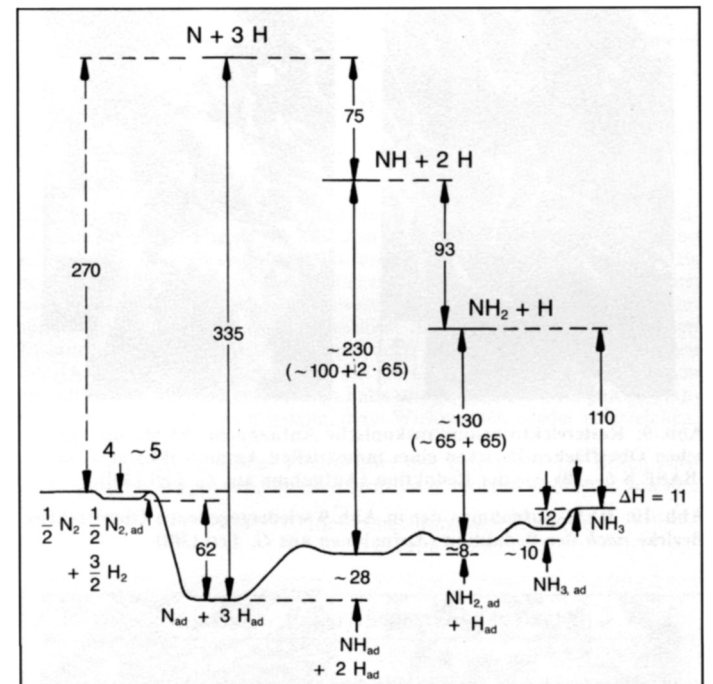
### 3.3 Elektronischer Promotor

Ertl konnte durch detaillierte Studien zeigen, daß die Rolle der über den aktiven Eisenpartikeln gespreiteten K(+O)-Adsorptionsschicht in einer Förderung der dissoziativen Stickstoff-Adsorption zu sehen ist.



Die Anwesenheit von Kalium-Kationen verstärkt die Eisen/Stickstoff-Rückbindung. Damit einher geht die Senkung der Aktivierungsenergie für die Dissoziation und damit eine Beschleunigung der Gesamtreaktion (vgl. (1); [30]). Dieser Effekt wird maximal bei 30 %iger Belegung der reaktiven Oberfläche, was in etwa der Situation des optimierten industriellen Ammoniak-Katalysators entspricht [25]. Allerdings wird dieses Phänomen durch die Anwesenheit von Sauerstoff, welcher durch seine intensiven Wechselwirkungen zu Kalium unter den Reduktionsbedingungen *nicht* angetastet wird, zunichte gemacht [35].

Abb. 15: Potentialdiagramm der einzelnen Reaktionsschritte der Ammoniaksynthese (Angaben in kcal/mol aus [24])



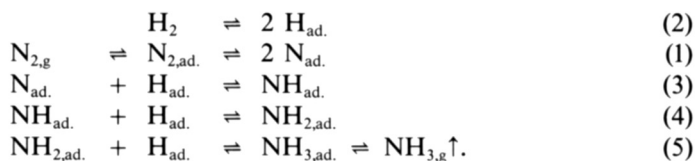
Die K(+O)-Adsorptionsschicht verringert zudem die Adsorptionsenergie des Produkts, da es sich beim Ammoniak-Molekül um einen Donor (im Gegensatz zu  $N_2$ :  $\pi$ -Akzeptor) handelt. So wird die stationäre Oberflächen-Belegung mit Ammoniak gesenkt und damit eine Hochdruckinhibition ausgeschlossen. Ein weiterer Hinweis auf die angesprochenen Wechselwirkungen ist, daß der Anfangshaf-Koeffizient von Stickstoff auf Eisen mit zunehmendem Promotor-(K-)Zusatz steigt [36]. Ein weiterer Effekt der K(+O)-Schicht scheint in der Stabili-

sierung des Katalysators gegenüber Schwefelvergiftung (vgl. Abb. 6) zu liegen.

### 3.4 Mechanismus

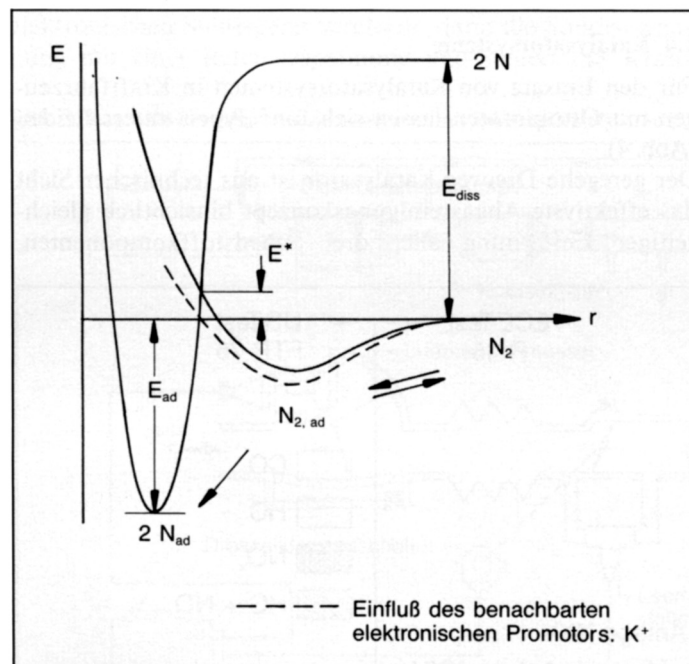
Generell ist die Rekonstruktion eines Mechanismus aus kinetischen Daten allein unzulässig. Erst das Instrumentarium der Oberflächenanalytik (UPS, LEED, HREELS, Auger, REM [27]) und konsequente Anwendung der Prinzipien der „surface science“ eröffnet Einblicke in das mikroskopische Oberflächen-Geschehen [25, 30].

Nach der direkten Identifizierung von Oberflächen-Zwischenstufen und der Überbrückung der „gaps“ zwischen Realsystem und Spektrometriebedingungen gilt nunmehr folgender Mechanismus als gesichert:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird in einer elektronisch promotierten Stickstoffdissoziation gesehen. Dies war auch eine Grundannahme des berühmten formal-kinetischen Ansatzes von *Temkin* [37]; die direkte Verifizierung gelang jedoch erst mit Hilfe der neuen oberflächenanalytischen Methoden.

**Abb. 16:** Dissoziative Stickstoffadsorption unter Einfluß des elektronischen Promotors Kalium. In der Nähe eines  $\text{K}^+$ -Ions wird die  $\pi$ -Rückbindung Metall/Stickstoff verstärkt, dies senkt die Aktivierungsenergie des Schrittes:  $\text{N}_{2,\text{ad.}} \rightarrow 2 \text{N}_{\text{ad.}}$  (nach *G. Ertl* [30])



- historical review. In: Proceedings of 8th International Congress on Catalysis (Berlin (West) 2.—6. Juli, 1984) Bd. 1, 7—24 (1984)
- [10] a) *W. Nernst*, Z. Elektrochem. **13**, 521 (1907)  
b) *F. Jost*, Z. Anorg. Allg. Chem. **57**, 414 (1908)
- [11] *F. Haber*, DRP 223408 (1909)
- [12] Fonds der chem. Industrie: Begleitheft zur Folienserie 19 — Katalyse. Frankfurt/Main 1985
- [13] *F. Haber*, DRP 229126 (1909)
- [14] *F. Haber*, Das Gold im Meerwasser. Z. angew. Chem. **40**, 303 (1927)
- [15] *R. J. Schwankner*, F. Haber: Das Meergoldprojekt, Berlin 1922—1927. Kultur und Technik **9**, 65 (1985)
- [16] Fonds der chem. Industrie: Begleitheft zur Diaserie 2 — Ammoniak-synthese. Frankfurt/Main 1981
- [17] *E. P. Perman*, Proc. Roy. Soc. (London) **76**, 167 (1905)
- [18] *F. Haber* und *G. van Oordt*, Z. anorg. allg. Chemie **43**, 111 (1905)
- [19] *C. Bosch*, *A. Mittasch*, *G. Stern* und *H. Wolf*, DRP 249447, DRP 258146 (1909)
- [20] *A. Mittasch*, Ber. Deutsch. Chem. Ges., Abt. B, **59**, 13 (1926)
- [21] *F. Haber* und *R. Le Rossignol*, Z. Elektrochem. **19**, 53 (1913)
- [22] *G. Ertl*, Catal. Rev. **21**, 201 (1980)
- [23] *G. Ertl*, Pure Appl. Chem. **52**, 2051 (1980)
- [24] *G. Ertl*, Surface Science and Catalysis. In: Proceedings of 7th International Congress on Catalysis (Tokyo 30. Juni—4. Juli, 1980), Bd. I, 21—35
- [25] *G. Ertl*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **31**, 178 (1983)
- [26] *G. Ertl*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 425 (1982)
- [27] a) *G. Ertl*, Angew. Chem. **88**, 423 (1976)  
b) *G. Ertl* und *J. Küppers*, Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Weinheim—Deerfield Beach, Florida 1985
- [28] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Heterogene Katalyse und oberflächen-sensitive Analytik. Umschau **85**, 471 (1985)
- [29] *W. D. Mroß* und *J. Kronenbitter*, Untersuchung von Heterogen-Katalysatoren mit modernen Oberflächen-Analysenmethoden. Chem.-Ing.-Tech. **54**, 33 (1982)
- [30] *G. Ertl*, Primary steps in catalytic synthesis of ammonia. J. Vac. Sci. Technol. A **1** (2), 1247 (1983)
- [31] *M. Weiss* und *G. Ertl*, in: *B. Imelik* et al. (Hrsg.), Metall-Support and Metall-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam 1982
- [32] *R. Krabetz* und *C. Peters*, Angew. Chem. **77**, 333 (1965)
- [33] *N. D. Spencer*, *R. C. Schoonmaker* und *G. A. Somorjai*, J. Cat. **74**, 129 (1982)
- [34] Anonym, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. Berichte und Mitteilungen der MPG (7/1986)
- [35] *G. Ertl* und *S. B. Lee*, Appl. Surf. Sci. **8**, 231 (1981)
- [36] *G. Ertl*, *S. B. Lee* und *M. Weiss*, Surf. Sci. **114**, 527 (1982)
- [37] *M. J. Temkin* und *W. M. Pyzhev*, Acta Physicochim. USSR **12**, 327 (1940)

#### Anschriften der Verfasser:

Dr. *Robert J. Schwankner*, Regierungsrat, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Rosenkavalierplatz 2, 8000 München 81; Dr. *Markus Eiswirth*, Department of Chemistry, Stanford University, Stanford CA 94305, USA

#### Literatur

- [1] *F. A. Howard*, Buna Rubber. The Birth of an Industry. New York 1947
- [2] *J. Priestley*, Experiments and Observations of different Kinds of Air. 1774
- [3] *G. Länge* und *H. Köhler*, Die Industrie des Steinkohlenteeres und des Ammoniaks. Braunschweig 1912
- [4] *A. Mittasch*, Geschichte der Ammoniaksynthese. Weinheim 1951
- [5] *C. L. Berthollet*, Ann. Chim. **67**, 218 (1808)
- [6] [4], S. 14
- [7] *J. B. Biot* und *F. de Laroche*, Schweiggers Jahrb. **1**, 86, 164 (1811)
- [8] *F. Haber*, Z. Elektrochem. **16**, 244 (1910)
- [9] *B. Timm*, The ammonia synthesis and heterogeneous catalysis — A