

Zur Dynamik idealer Speicher. Ein einfaches mathematisches Modell

A. Dress

Universität Bielefeld Fakultät für Mathematik D-4800 Bielefeld 1, Federal Republic of Germany

N. I. Jaeger and P. J. Plath

Universität Bremen, Fachbereich 3, Forschungsgruppe Angewandte Katalyse D-2800 Bremen 33, Federal Republic of Germany

The oscillatory and bistable behavior of the heterogeneous catalytic methanol oxidation on a Pd supported catalyst is explained in terms of the changing properties of the active metal phase due to its loading with carbon monoxide and hydrogen.

The metal phase acting as a storage for chemical species is simulated by a discrete mathematical model, which assumes a constant rate of loading and a variable rate of outflow, which at time n depends on the state of the storage at time $n - 1$. A global analysis regarding the stability of the system is carried out.

Key words: Chemical oscillations – Heterogeneous catalysis – Discrete mathematical model.

1. Einleitung

Die Beobachtung von bistabilem und oszillatorischem Verhalten der heterogenkatalytischen Methanoloxidation an einem Palladium Trägerkatalysator (Abb. 1) [1a–c] gab Veranlassung zu der folgenden Analyse eines einfachen mathematischen Modells zur Dynamik eines idealen Speichers. Die Untersuchung lehnt sich dabei auch an Vorschläge an, wie sie von Keil und Wicke zur Interpretation von kinetischen Instabilitäten bei der CO-Oxidation an Platinkatalysatoren entwickelt wurden [2] und bezieht sich auf die von U. F. Frank ausführlich behandelte Feedback Kinetik zur Beschreibung oszillations-

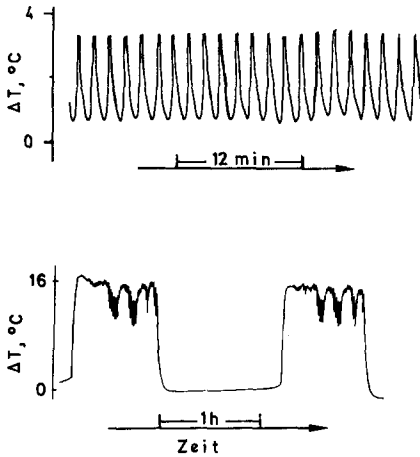


Abb. 1. Oszillationen der Katalysatortemperatur bei der Methanoloxidation an einem Pd-Trägerkatalysator: a) Frequenz $f = 37 \text{ h}^{-1}$; b) Beispiel für bistabiles Verhalten

fähiger physikochemischer Reaktionssysteme [3]. Zur schnellen und übersichtlichen Analyse der Eigenschaften des angenommenen Speichers wird ein diskretes Modell betrachtet.

Der für die heterogen-katalytische Methanoloxidation verwendete Katalysator bestand aus einem amorphen Alumosilikatträger auf dem Pd-Kristallite mit einem Teilchendurchmesser von $\leq 50 \text{ \AA}$ verteilt waren. Einwaagen von 15–40 mg des Katalysators wurden auf einen gleichzeitig als Thermoelement dienenden Silberteller (Durchmesser 1 cm) aufgebracht. Die Abreaktion des mit einem Trägergas zugeführten Methanol wurde über die Messung der Temperatur des Silbertellers und durch simultane gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte verfolgt.

Die Ergebnisse legten die Annahme nahe, daß der eigentlichen Oxidation eine dehydrierende Adsorption des Methanols am Palladium vorgelagert ist. Die sich anschließende Oxidation der adsorbierten Spezies CO und H zu CO_2 und H_2O ist bei der Oszillation phasenverschoben. Daher wurde zur Interpretation der experimentellen Befunde ein Modell miteinander gekoppelter Speicher für Kohlenmonoxid und Wasserstoff vorgeschlagen [1a]. Das Modell beruht auf der Fähigkeit des Palladiums, Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen zu speichern und dabei bei einer gegebenen Temperatur mit steigender gespeicherter Menge einen Phasenübergang zwischen einer Wasserstofflösung im Pd (α -Phase) und einer stöchiometrisch definierten Palladiumhydridphase (β -Phase) zu vollziehen [4]. Für diesen Phasenübergang oder auch nur für eine entsprechende Änderung des Oberflächenzustandes des Palladiums wird eine Änderung des Adsorptionszustandes des Kohlenmonoxids auf der Pd-Oberfläche postuliert. Sie ermöglicht eine beschleunigte Oxidation des CO zu CO_2 , gefolgt von einer Oxidation des gespeicherten Wasserstoffs. Nach dem Leerlaufen des Wasserstoffspeichers kehrt das System in seinen Ausgangszustand zurück.

Der Katalysator besteht aus einer Vielzahl derartig speichernder Pd-Kristallite auf einem Träger. Die Einstellung von bistabilem, oszillatorischem oder statio-

närem Verhalten des Systems hängt von einer Reihe von Parametern ab. Dazu gehören die Systemtemperatur, die Katalysatorschüttung, der Methanolpartialdruck und die Raumgeschwindigkeit des Reaktionsgases.

Es ist nun das Ziel dieser Arbeit, den verwickelten chemisch-katalytischen Prozeß durch ein mathematisches Modell für einen Speicher mit variabler Abflußrate in möglichst einfacher, sich auf die wesentlichen Aspekte beschränkender Weise zu beschreiben.

Dazu nehmen wir an, daß sich die aus den experimentellen Beobachtungen erschlossenen Speicher für das Kohlenmonoxid (Pd-Oberfläche) und für den Wasserstoff (Inneres des Pd-Kristalliten) ohne Rücksicht auf deren unterschiedliche Qualität und mögliche Kopplung durch nur einen über die Schüttung gemittelten Speicherparameter beschreiben lassen, d.h. wir fassen die beiden gespeicherten Reaktanden CO und H in einer einzigen abstrakten Größe B zusammen. Wir sehen also vorerst von dem chemisch unterschiedlichen Verhalten der beiden Reaktanden ab. Dies geschieht in der vorliegenden Arbeit der mathematischen Klarheit und der damit verbundenen deutlichen Herausarbeitung der zugrundeliegenden Struktur idealer Speicher zuliebe. Der Terminus idealer Speicher bezieht sich dabei auf die im folgenden zugrundegelegte Abhängigkeit der Abflußrate vom jeweils vorhergehenden Zustand des Speichers, d.h. von der zuvor ausgeflossenen Menge. Diese Abhängigkeit entspricht einer Rückkopplung. In einer späteren Arbeit sollen dem wirklichen Geschehen angepaßte Modelle gekoppelter idealer Speicher untersucht werden [5].

Bei der Modellierung unseres Systems gehen wir davon aus, daß dem Speichersystem das Reaktionsgas mit konstant eingestellter Durchflußgeschwindigkeit und Zusammensetzung zufließt. Dementsprechend nehmen wir vereinfachend konstanten Zufluß in unser Speichersystem an. Darüberhinaus nehmen wir an, daß die Reaktionsrate von der jeweilig auf dem Silberteller herrschenden, jederzeit meßbaren Temperatur bestimmt wird, welche ihrerseits von den bei den Oxidationsprozessen erzeugten Wärmemenge und damit von dem jeweiligen Umsatz der gespeicherten Reaktanden abhängt, also von dem Produkt der Reaktionsrate mit der jeweils reaktionsfähig gespeicherten Gesamtmasse an Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Für die jeweilige Abflußrate nehmen wir also eine Abhängigkeit von dem unmittelbar vorangehenden Zustand des Speichers an. Wir wollen damit den chemischen Sachverhalt ausdrücken, daß die mit der Oxidation des CO und H zu CO₂ und H₂O verbundene Wärmeproduktion den jeweils folgenden Reaktionsschritt bestimmt. Die genaue Form dieser Abhängigkeit wird unspezifiziert gelassen und erlaubt insbesondere eine geeignete Modellierung der durch den angenommenen Übergang des Speichers von der α - in die β -Phase vermutlich verursachten erheblichen Beschleunigung des Oxidationsprozesses. Wir stellen uns dabei vor, daß die zunächst vermutlich unabhängig voneinander agierenden Pd-Kristallite über die Wärmeleitung in der Schüttung und in dem Silberteller des Reaktors verkoppelt sind und insofern einheitlich agieren. Insbesondere

gehen wir dabei davon aus, daß bei entsprechend hohen Temperaturen, wie sie durch die Oxidation des an hinreichend vielen Pd-Kristalliten in der β -Phase adsorbierten CO erzeugt werden, die Oxidation von CO und H auch an den Pd-Kristalliten in der α -Phase erheblich beschleunigt ablaufen und auch dort zu einem entschiedenen Abbau der adsorbierten Substanzen beitragen dürfte.

Diese wenigen, vergleichsweise einfachen Annahmen bilden die Grundlage des von uns vorgeschlagenen mathematischen Modells eines idealen Speichers. Wenn dieses Modell auch gewiß eine große Vereinfachung des zu vermutenden tatsächlichen Ablaufs darstellt, so erlaubt es dennoch, die bisher von uns beobachteten relevanten Phänomene bei der heterogen-katalytischen Methanoxidation widerzuspiegeln.

Die Anwendung eines diskreten Modells zur Beschreibung kontinuierlich ablaufender chemischer Vorgänge ist ungewöhnlich und bedarf einer näheren Erläuterung. Zunächst einmal ist jedoch festzuhalten, daß auch ein kontinuierliches Modell zu analogen Aussagen führen würde [6], beschreibt es doch die gleiche objektive, vom Modell unabhängige Realität. Entsprechend werden, der üblichen Betrachtungsweise folgend, insbesondere chemische Reaktoren, die durchaus vergleichbare Speichereigenschaften besitzen mit kontinuierlichen Modellen beschrieben [7, 8].

Die dem jeweiligen Modell eigene Struktur läßt es jedoch zu, diese Realität in unterschiedlicher Weise zu beschreiben, was durchaus von Nutzen sein kann. So liefert das hier vorgeschlagene diskrete Modell einerseits recht suggestive, geometrische Resultate, die einfach zu interpretieren sind und ermöglicht andererseits eine relativ einfache globale Analyse des vorliegenden Gleichungssystems für den gesamten zulässigen Bereich der Variablen, ohne Beschränkung auf die unmittelbare Umgebung der stationären Lösungen. Bei einer kontinuierlichen Modellbildung gehen diese beiden Vorteile weitgehend verloren, wenngleich nicht bestritten werden soll, daß bestimmte Effekte erst in einem solchen Modell gut interpretierbar beschrieben werden können.

Die diskontinuierliche Modellierung wurde von uns jedoch nicht nur aufgrund der genannten Vorteile der ihr innewohnenden Pragmatik und Syntax verwendet, wenngleich dieser Aspekt durchaus wesentlich für die Modellwahl war.

Die Frage nach der Verknüpfung des diskreten Charakters des Modells mit der Diskretheit jedes Meßvorganges wie der Diskretheit der Ereignisse war durchaus ein entscheidender Faktor auf eine derartige Modellbildung zurückzugreifen. Im speziellen Fall der zugrundeliegenden experimentellen Arbeit [1] liegen zudem die Produktspektren nur in diskreter Form mit relativ großen Schrittweiten vor, so daß es durchaus eine reizvolle Aufgabe war, das Modell dementsprechend diskret zu gestalten.

2. Das Modell

Einem Speicher fließe von einer Substanz B pro Zeiteinheit eine gewisse Menge C kontinuierlich zu. Zugleich fließe B mit einer gewissen Rate A ($0 < A < 1$)

ab. Hierunter verstehen wir das Verhältnis der abfließenden zur im Speicher vorhandenen Menge. Legen wir der Einfachheit halber diskrete Zeit zugrunde, so gilt also für die zum Zeitpunkt n aufgespeicherte Menge B_n unserer Substanz B :

$$B_n = B_{n-1} + C_{n-1} - A_{n-1}B_{n-1} \tag{1}$$

wobei C_{n-1} die zum Zeitpunkt $n - 1$ zugeflossene Menge unserer Substanz bezeichnet und A_{n-1} die entsprechende Abflußrate.

Im folgenden wollen wir konstanten Zufluß, also $C_0 = C_1 = \dots = C_n = \dots = C$, annehmen. Die Abflußrate A_n , die ja im Falle eines Flüssigkeitsspeichers in etwa der Öffnung des Ventils entspricht, wird als abhängig von der zuvor ausgeflossenen Menge $A_{n-1}B_{n-1}$ angesehen. Im Fall einer exothermen chemischen Reaktion ist die erzeugte Wärmemenge proportional $A_{n-1}B_{n-1}$. Die damit verbundene Temperaturerhöhung verändert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die in unserem Modell der Abflußrate A_{n-1} proportional ist. Insofern regelt die erzeugte Wärmemenge die zum Zeitpunkt t_n ausfließende Menge über die Abhängigkeit der Abflußrate von der Temperatur, d.h. wir postulieren

$$A_n = F(A_{n-1}B_{n-1}) \tag{2}$$

für eine auf den positiven Zahlen definierte Funktion F , deren Werte zwischen 0 und 1 liegen und die wir uns – entsprechend den obigen Modellvorstellungen – als monoton wachsend oder zumindest nicht abnehmend vorstellen. Mögliche Modelle für F sind in Abbildung 2 angegeben, wobei ein steiler Anstieg oder

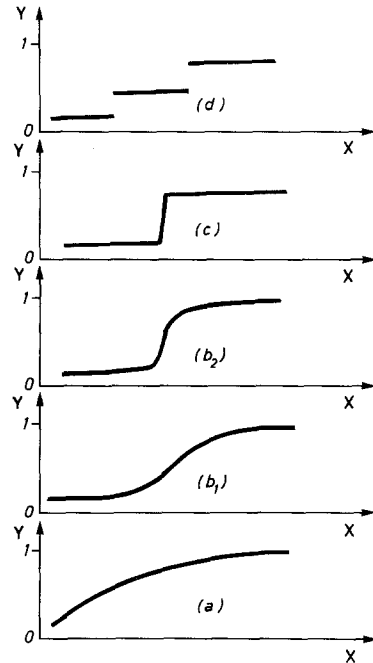


Abb. 2. Beispiele für in unserem Zusammenhang interessante, monoton wachsende oder zumindest nicht abnehmende Funktionen $y = F(x)$

Sprung von F z.B. einen temperaturinduzierten Phasenübergang des Speichersystems simulieren könnte [1], [9], [10], [11]. Dabei kann dieser Übergang natürlich über andere Prozesse vermittelt sein, bzw. kann F in komplizierten Systemen seinerseits von gewissen zusätzlichen Parametern Y, Z, \dots abhängen und z.B. für einen Y -Wert wie in Abb. 2, (a), für einen anderen wie in Abb. 2, (b_1), (b_2) aussehen [5].

F ist für unser Speichersystem charakteristisch und bringt dessen Verhalten in globaler Weise zum Ausdruck. Eine genauere Analyse des Speichersystems wird es erlauben, die Gestalt von F mit anderen charakteristischen Eigenschaften unseres Speichersystems (Kopplungen von Teilspeichern, Phasenübergängen, ...) genauer in Beziehung zu setzen [5]. Aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} B_{n-1} &= B_n = C + B_{n-1} - A_{n-1}B_{n-1} \\ A_{n-1} &= A_n = F(A_{n-1}B_{n-1}) \end{aligned} \quad (3)$$

für einen stationären Zustand unseres Speichers erhalten wir sofort die Lösung

$$A = F(C), \quad B = C/F(C). \quad (4)$$

Zur Stabilitätsanalyse dieses stationären Zustandes durch lineare Approximation nehmen wir an, daß $F(x)$ für $x = C$ einmal differenzierbar ist¹, also

$$F(C + \delta x) \approx F(C) + a \cdot \delta x \quad (5)$$

für ein geeignetes $a = F'(C) \geq 0$ und kleine δx gilt. Dann lautet die lineare Entwicklung des Gleichungssystems (1), (2) um den stationären Punkt ($B = C/F(C)$, $A = F(C)$), wobei $\delta B_n = B_n - C/F(C)$ und $\delta A_n = A_n - F(C)$ gesetzt wird:

$$\begin{aligned} \delta B_n &= B_n - C/F(C) = B_{n-1} + C - A_{n-1}B_{n-1} - C/F(C) \\ &= \delta B_{n-1} + C - (\delta A_{n-1} + F(C))(\delta B_{n-1} + C/F(C)) \\ &\approx (1 - F(C))\delta B_{n-1} - C/F(C)\delta A_{n-1} \\ \delta A_n &= A_n - F(C) = F(A_{n-1}B_{n-1}) - F(C) \\ &= F((\delta A_{n-1} + F(C))(\delta B_{n-1} + C/F(C))) - F(C) \\ &\approx F(C + (F(C) \cdot \delta B_{n-1} + C/F(C) \cdot \delta A_{n-1})) - F(C) \\ &\approx a \cdot F(C) \cdot \delta B_{n-1} + a \cdot C/F(C) \cdot \delta A_{n-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Es gilt nun, die Eigenwerte der zugehörigen Matrix

$$\begin{pmatrix} 1 - F(C) & -C/F(C) \\ a \cdot F(C) & a \cdot C/F(C) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

also die Lösungen der quadratischen Gleichung

$$\lambda^2 - (1 - F(C) + a \cdot C/F(C))\lambda + a \cdot C/F(C) - a \cdot C + a \cdot C = 0 \quad (8)$$

¹ Bekanntlich ist nach Lebesgue jede monotone Funktion fast überall einmal differenzierbar [12].

daraufhin zu untersuchen, ob diese dem Absolutbetrag nach kleiner oder größer als 1 sind, da der stationäre Zustand (4) bekanntlich je nachdem lokal stabil oder instabil ist [13]. Die Lösungen von Gl. (8) lauten

$$\lambda_{1/2} = \frac{1-F(C)+a \cdot C/F(C)}{2} \pm \frac{\sqrt{(1-F(C)+a \cdot C/F(C))^2 - 4a \cdot C/F(C)}}{2}. \quad (9)$$

Setzen wir $F =: F(C)$ und $G =: a \cdot C/F(C)$, so haben wir $0 < F < 1$ und $0 < G$, und es sind $\lambda_{1/2}$ reel genau dann, wenn $(1-F+G)^2 - 4G \geq 0$ gilt. Ferner ist $\max(|\lambda_1|, |\lambda_2|) = \lambda_1 > 1$ genau dann, wenn

$$1-F+G + \sqrt{(1-F+G)^2 - 4G} > 2, \quad (10)$$

also

$$+\sqrt{(1-F+G)^2 - 4G} > 1+F-G \quad (11)$$

gilt.

Wegen $0 \leq (1-F+G)^2 - 4G = (1+F-G)^2 - 4F$ ist aber

$$+\sqrt{(1-F+G)^2 - 4G} = +\sqrt{(1+F-G)^2 - 4F} < +\sqrt{(1+F-G)^2} = |1+F-G|,$$

so daß Gl. (11) mit $1+F-G < 0$ äquivalent ist, was im reellen Fall seinerseits wegen $0 < F < 1$ mit der scheinbar schwächeren Bedingung $1-G < 0$, also $1 < G$ äquivalent ist, da $F < 1 < G$ und $(1-F+G)^2 \geq 4G$ zusammen $1-F+G \geq 2 \cdot \sqrt{G} > 2$, also $1+F-G < 0$ impliziert.

Sind dagegen $\lambda_{1/2}$ komplex, so gilt

$$|\lambda_1|^2 = |\lambda_2|^2 = \frac{1}{4} \cdot ((1-F-G)^2 + 4G - (1-F+G)^2) = G \quad (12)$$

und folglich ebenso $|\lambda_1| = |\lambda_2| > 1$ genau dann, wenn $G > 1$ gilt. Wegen $G = aC/F(C)$ ist $G > 1$ seinerseits mit $aC > F(C)$ äquivalent. Ebenso gilt $\max(|\lambda_1|, |\lambda_2|) < 1$ genau dann, wenn $aC < F(C)$ gilt. Wir haben gezeigt:

Theorem 1: *Der stationäre Punkt $B = C/F(C)$, $A = F(C)$ des Systems (1), (2) ist im Fall, daß $F(x)$ für $x = C$ differenzierbar ist und dort die Ableitung $a = F'(C)$ besitzt, lokal stabil (asymptotisch stabil), wenn $F(C) > F'(C) \cdot C$ gilt, und instabil, wenn $F(C) < F'(C) \cdot C$ gilt.*

Da $-F'(C) \cdot C + F(C)$ die Ordinate des Schnittpunktes der Tangente $y = F'(C) \cdot (x - C) + F(C)$ mit der y -Achse ist (setze $x = 0$ in der Tangentengleichung), können wir dem Ergebnis auch folgende geometrische Form geben:

Theorem 1': *(vgl. Abb. 3) Mit der Bezeichnung und unter der Voraussetzung von Theorem 1 ist der stationäre Punkt $B = C/F(C)$, $A = F(C)$ stabil bzw. instabil, je nachdem die an die Kurve $y = F(x)$ im Punkte $x = C$, $y = F(C)$ angelegte Tangente die y -Achse oberhalb bzw. unterhalb der x -Achse schneidet.*

Variiert man also C entlang einer Kurve der Form Abb. 2 (b_1) oder (b_2), so gelangt man aus einer stabil-stationären Region bei wachsendem C in eine instabile Region und dann wieder in eine stabil-stationäre Region, während im

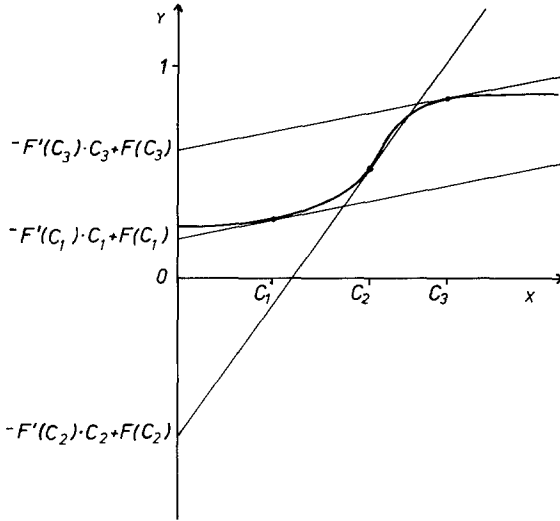


Abb. 3. Zur Stabilität des stationären Punktes: im Falle $x = C_1$ oder $x = C_3$ schneidet die Tangente an die Kurve $y = F(x)$ die y -Achse oberhalb der x -Achse – der stationäre Punkt ist folglich asymptotisch stabil; im Falle $x = C_2$ liegt der Schnittpunkt unterhalb der x -Achse, der stationäre Punkt ist instabil

Fall von Ab. 2 (a) der stationäre Zustand durchgehend stabil bleibt. Für kleine C ist $A = F(C)$ klein, während $B = C/F(C)$, das Inverse der Steigung $F'(C)/C$ der Verbindungsgeraden vom Nullpunkt zum Kurvenpunkt $x = C, y = F(C)$ vergleichsweise groß ist. Für große C ist $A = F(C)$ groß, $B = C/F(C)$ ist zunächst einmal etwas kleiner, wird dann aber mit wachsendem C beliebig groß.

Die Grenzlagen erhält man, wenn man vom Nullpunkt die Tangenten an die Kurve $y = F(x)$ zieht (vgl. Abb. 4).

Da für $F'(C) \cdot C = F(C)$, also $G = 1$, der Radikand $(1 - F + G)^2 - 4G = (2 - F)^2 - 4 < 0$ negativ ist, kommen Übergänge zwischen stabilem und

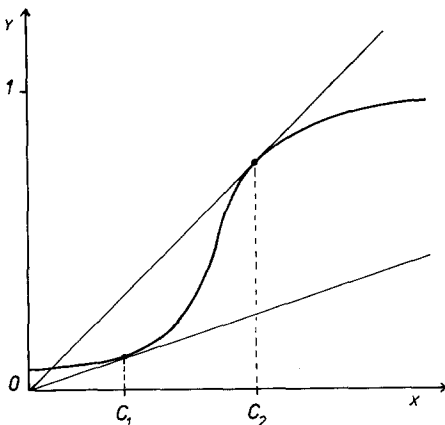


Abb. 4. Zur Stabilität des stationären Punktes – Grenzlagen der Tangenten: In den Fällen $x = C_1$ und $x = C_2$ geht die Tangente durch den Nullpunkt; erhöht man den Zufluß C von Werten, die unterhalb von C_1 liegen, allmählich, so beginnt das System bei $C = C_1$ zu oszillieren und erreicht bei $C = C_2$ einen neuen stabilen Gleichgewichtspunkt auf einem entsprechend höheren Niveau

instabilem Verhalten nur bei komplexen Eigenwerten vor, wir können also eine Art 'diskreter Hopf-Bifurkation' [14] erwarten.

Dies bestätigt die folgende, globale Analyse unseres Gleichungssystems, die sein qualitatives Verhalten im gesamten zulässigen Variablenbereich, d.h. bei beliebigen, nicht notwendig stationären oder in der Nähe des stationären Punktes liegenden Anfangswerten erfaßt:

Wegen $0 < A_n = F(A_{n-1} \cdot B_{n-1}) < 1$ und $B_n = C + B_{n-1}(1 - A_{n-1}) > C$ bewegt sich der Zustand (A_n, B_n) unseres Systems im (A, B) -Diagramm stets in dem Bereich $0 < A < 1, C < B$. Wir unterteilen diesen Bereich in die vier Teilbereiche (vgl. Abb. 5):

$$T_1 = \{(A, B) | 0 < A \leq F(C), C < B \leq C/A\},$$

$$T_2 = \{(A, B) | 0 < A \leq F(C), C/A \leq B\},$$

$$T_3 = \{(A, B) | F(C) \leq A < 1, C/A \leq B\},$$

$$T_4 = \{(A, B) | F(C) \leq A < 1, C < B \leq C/A\}.$$

Wir notieren die folgenden Regeln, die sich mehr oder weniger unmittelbar aus den Definitionen und der Monotonie von F ergeben: Da $B_{n-1} \leq C/A_{n-1}$, also $A_{n-1}B_{n-1} \leq C$ zu $B_{n-1} \leq B_{n-1} + (C - A_{n-1}B_{n-1}) = B_n$ äquivalent ist, gilt $B_{n-1} \leq B_n \Leftrightarrow B_{n-1} \leq C/A_{n-1} \Leftrightarrow (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_1 \cup T_4$ und somit auch - durch Negation - $B_{n-1} \geq B_n \Leftrightarrow B_{n-1} \geq C/A_{n-1} \Leftrightarrow (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_2 \cup T_3$. Somit gilt insbesondere

$$\text{aus } (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_1 \text{ folgt } B_{n-1} \leq B_n \tag{13}$$

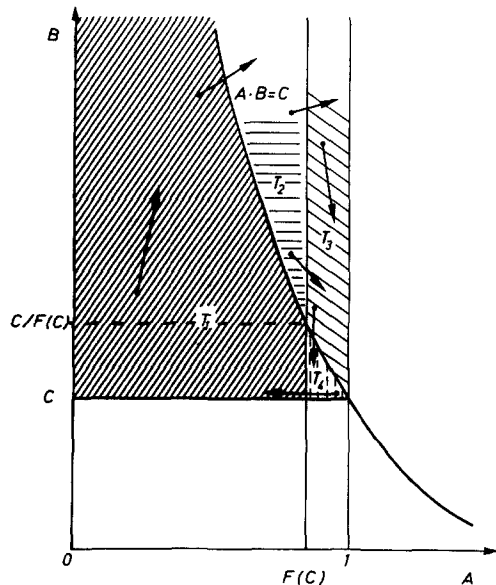


Abb. 5. Zur globalen Analyse des Gleichungssystems: Die Pfeile geben die möglichen Übergänge $(A_n, B_n) \rightarrow (A_{n+1}, B_{n+1})$ an

und

$$\text{aus } (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_3 \text{ folgt } B_{n-1} \geq B_n. \quad (14)$$

Ebenso einfach ergibt sich wegen der Monotonie von F aus $A_{n-1} \cdot B_{n-1} \leq C$ die Beziehung $A_n = F(A_{n-1}B_{n-1}) \leq F(C)$ und aus $C \leq A_{n-1} \cdot B_{n-1}$ die Beziehung $F(C) \leq F(A_{n-1}B_{n-1}) = A_n$.

Also gelten

$$\text{aus } (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_1 \text{ folgt } (A_n, B_n) \in T_1 \cup T_2 \quad (15)$$

und

$$\text{aus } (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_3 \text{ folgt } (A_n, B_n) \in T_3 \cup T_4. \quad (16)$$

Ferner gilt

$$\text{aus } (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_2 \text{ folgt } (A_n, B_n) \in T_3, \quad (17)$$

denn $C \leq A_{n-1}B_{n-1}$ impliziert wegen der Monotonie von F die Beziehung $F(C) \leq F(A_{n-1}B_{n-1}) = A_n$ und dann zusammen mit $0 < A_{n-1} \leq F(C) \leq A_n < 1$ auch $B_n = C + (1 - A_{n-1})B_{n-1} \geq C(1 - A_{n-1}) \cdot C/A_{n-1} = C/A_{n-1} \geq C/A_n$. Ebenso gilt

$$\text{aus } (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_4 \text{ folgt } (A_n, B_n) \in T_1. \quad (18)$$

Da wegen der Monotonie von F aus $A_{n-1} \leq A_n$ und $B_{n-1} \leq B_n$ auch $A_n = F(A_{n-1}B_{n-1}) \leq F(A_nB_n) = A_{n+1}$ und ebenso aus $A_{n-1} \geq A_n$ und $B_{n-1} \geq B_n$ auch $A_n = F(A_{n-1}B_{n-1}) \geq F(A_nB_n) = A_{n+1}$ folgt, gelten wegen (13) und (14) auch

$$\text{aus } (A_{n-1}, B_{n-1}) \in T_1 \text{ und } A_{n-1} \leq A_n \text{ folgt } A_n \leq A_{n+1} \quad (19)$$

und

$$\text{aus } (A_n, B_n) \in T_3 \text{ und } A_{n-1} \geq A_n \text{ folgt } A_n \geq A_{n+1}. \quad (20)$$

Schließlich folgt aus $B_n - B_{n-1} = C - A_{n-1}B_{n-1}$:

Existiert $\lim B_n$, so existieren auch $\lim A_n B_n = C$ und

$$\lim A_n = C / \lim B_n. \quad (21)$$

Aus diesen Regeln ergibt sich leicht folgendes Bild: Beginnen wir etwa in T_1 , so wächst der Wert B_n nach und nach an, bis wir – falls wir nicht für immer in T_1 verbleiben – nach T_2 hineingeraten und von dort im nächsten Schritt nach T_3 . Nun nimmt der Wert B_n Schritt für Schritt wieder ab, und wir geraten – falls wir nicht in T_3 für immer verbleiben – nach T_4 und von dort im nächsten Schritt wieder zurück nach T_1 , von wo aus es wie oben weitergeht. Wir stehen also für die sich nach und nach aus einem gegebenen Anfangszustand (A_1, B_1) sich entwickelnden Zustände $(A_n, B_n)_{n \in \mathbb{N}}$ unseres Systems vor folgenden Alternativen:

- (I) Die Zustände $(A_n, B_n)_{n \in \mathbb{N}}$ liegen von einem gewissen n_0 ab alle in T_1 .
- (II) Die Zustände $(A_n, B_n)_{n \in \mathbb{N}}$ liegen von einem gewissen n_0 ab alle in T_3 .

(III) Die Zustände $(A_n, B_n)_{n \in \mathbb{N}}$ umkriesen den stationären Punkt $(F(C), C/F(C))$, indem sie in quasiperiodischer Weise der Reihe nach die Bereiche $\dots, T_1, T_2, T_3, T_4, T_1, \dots$ durchlaufen, wobei das System in T_1 und in T_3 durchaus für mehrere Schritte auf- bzw. abbauend verweilen kann, während es sich in T_2 und in T_4 jeweils nur für einen Schritt befindet, um dann sofort nach T_3 bzw. T_1 hinüberzuschwingen.

Im einzelnen kann für die verschiedenen Alternativen folgendes festgestellt werden:

Theorem 2: Für die Folge $(A_n, B_n)_{n \in \mathbb{N}}$ der Zustände eines durch die Gleichungen (1)–mit konstanten $C = C_n$ —und (2) bestimmten Speichersystems gilt—von dem Trivialfall des stationären Punktes $A_n = F(C), B_n = C/F(C)$ von einem $n = n_0$ ab einmal abgesehen—im Falle I ($A_n \leq F(C), B_n \leq C/A_n$ für alle $n \geq n_0$) entweder $\lim B_n = \infty$ und $\lim A_n = 0$, wobei $(B_n)_{n \geq n_0}$ monoton wachsend und $(A_n)_{n \geq n_0}$ strikt monoton abnehmend ist, oder es gilt $\lim A_n = F(C^-)$ und $\lim B_n = C/F(C^-)$, wobei $(B_n)_{n \geq n_0}$ und $(A_n)_{n \geq n_1}$ für ein geeignetes $n_1 \geq n_0$ beide monoton zunehmend sind.² Der erste Fall $\lim B_n = \infty, \lim A_n = 0$ kann nur im Falle $F(0^+) = \inf(F(x)|x > 0) = 0$ eintreten und bedeutet eine allmähliche, unbeschränkte Auffüllung des Speichers bei fast völliger Schließung des Ablaufs; er ist also ausgeschlossen, wenn vorausgesetzt wird, daß die durch F bestimmte Abfluß- oder Oxydationsrate eine vorgegebene positive untere Schranke nicht unterschreitet, was bei den von uns bearbeiteten heterogen katalytischen Systemen in allen chemischen Anwendungen legitim sein dürfte.

Der zweite Fall $\lim A_n = F(C^-), \lim B_n = C/F(C^-)$ entspricht für ein in $x = C$ linksseitig stetiges F , für welches also $F(C^-) = F(C)$ gilt, der Annäherung an den stationären Punkt von unten her, während er im Fall einer linksseitigen Sprungstelle $F(C^-) \neq F(C)$ der Annäherung an einen unteren, quasi-stabilen Grenzfall, ebenfalls natürlich von unten her, entspricht.

Im Falle II ($A_n \geq F(C), B_n \geq C/A_n$ für alle $n \geq n_0$) gilt $\lim A_n = F(C^+), \lim B_n = C/F(C^+)$, wobei $(B_n)_{n \geq n_0}$ und $(A_n)_{n \geq n_1}$ für ein geeignetes $n_1 \geq n_0$ monoton fallend sind. Im Fall II nähert sich also unser System dem stationären Punkt ($F(C^+) = F(C)$) oder einem oberen quasistabilen Grenzfall ($F(C^+) \neq F(C)$) von oben her.

Insbesondere kann also unser System im Fall einer Sprungstelle $F(C^-) \neq F(C^+)$ ein bistabiles Verhalten zwischen einer unteren und einer oberen Grenzlage aufweisen, der es sich jeweils von unten bzw. von oben her annähert.

² Für eine monoton wachsende Funktion f definieren wir wie üblich

$$f(x^-) = \sup(f(x - \varepsilon) | \varepsilon > 0) = \lim_{\varepsilon \searrow 0} f(x - \varepsilon)$$

und

$$f(x^+) = \inf(f(x + \varepsilon) | \varepsilon > 0) = \lim_{\varepsilon \searrow 0} f(x + \varepsilon).$$

Im Falle III wächst B_n in der Situation $(A_n, B_n) \in T_1$ jeweils um weniger als C , also höchstens arithmetisch, bis zu einem gewissen von A_n und F abhängigen Schwellenwert, um dann über T_2 in T_3 hinüberzuschwingen und nun wieder abzunehmen, und zwar – abgesehen von dem additiven Faktor C – um den Faktor $A_n \geq F(C)$, also im wesentlichen exponentiell (geometrisch), um schließlich über T_4 wieder nach T_1 hinüberzuschwingen. Insofern werden in der Regel die Phasen $(A_n, B_n) \in T_1$ länger andauern als die Phasen $(A_n, B_n) \in T_3$. Im Falle III kann $\lim B_n$ existieren, in welchem Falle auch $\lim A_n$ existiert und $\lim A_n = F(C)$, $\lim B_n = C/F(C)$ gilt, es kann sich aber ebensogut ein quasi-periodischer Zustandswechsel ohne Annäherung an den stationären Punkt herausbilden.

Beweis: Wir diskutieren zunächst den Fall I. Gilt in diesem Falle für ein $n \geq n_0$ die Beziehung $A_n \cdot B_n = C$, so folgt aus $A_{n+1} = F(A_n B_n) = F(C) \geq A_n$, $B_{n+1} = B_n + C - A_n B_n = B_n$ und $C \geq A_{n+1} \cdot B_{n+1} = F(C) \cdot B_n \geq A_n \cdot B_n = C$ die Beziehung $B_n = C/F(C)$, $A_n = F(C)$, es liegt dann also der stationäre Zustand vor. Wir können also von nun ab den Fall I o.B.d.A. unter der Zusatzvoraussetzung $A_n B_n < C$ für alle $n \geq n_0$ diskutieren, woraus $A_{n+1} = F(A_n B_n) \leq F(C) = \sup(F(x) | 0 < x < C)$ für alle $n \geq n_0$ folgt.

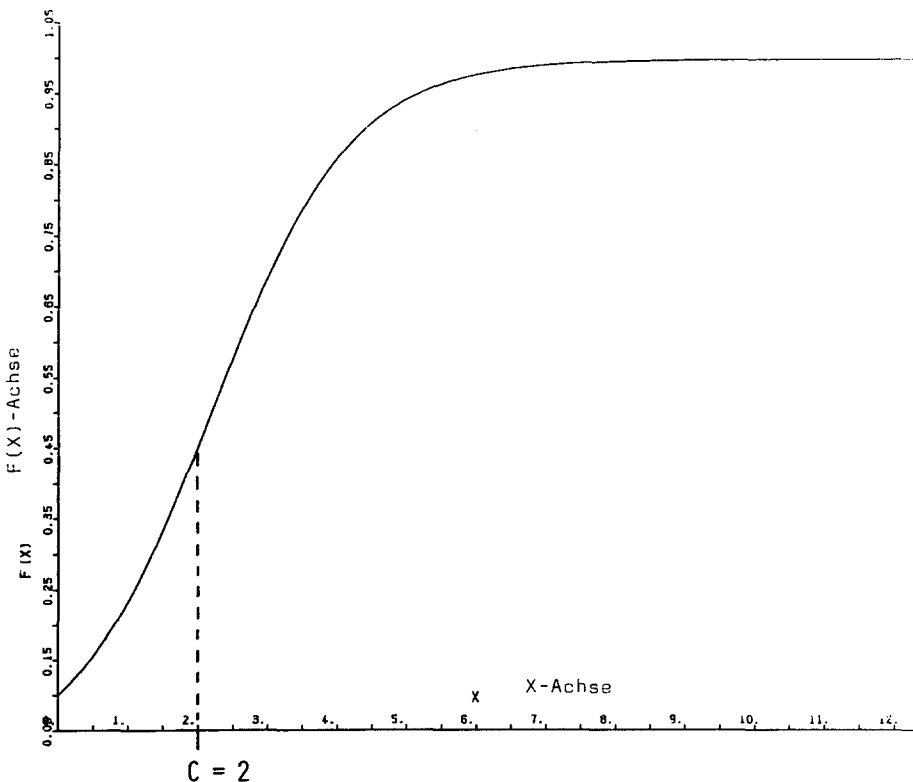


Abb. 6. Graphische Darstellung der Funktion $F(x) = 1/(1+9e^{-x})$ und ihre Transformation in die $F(G)/G$ -Ebene

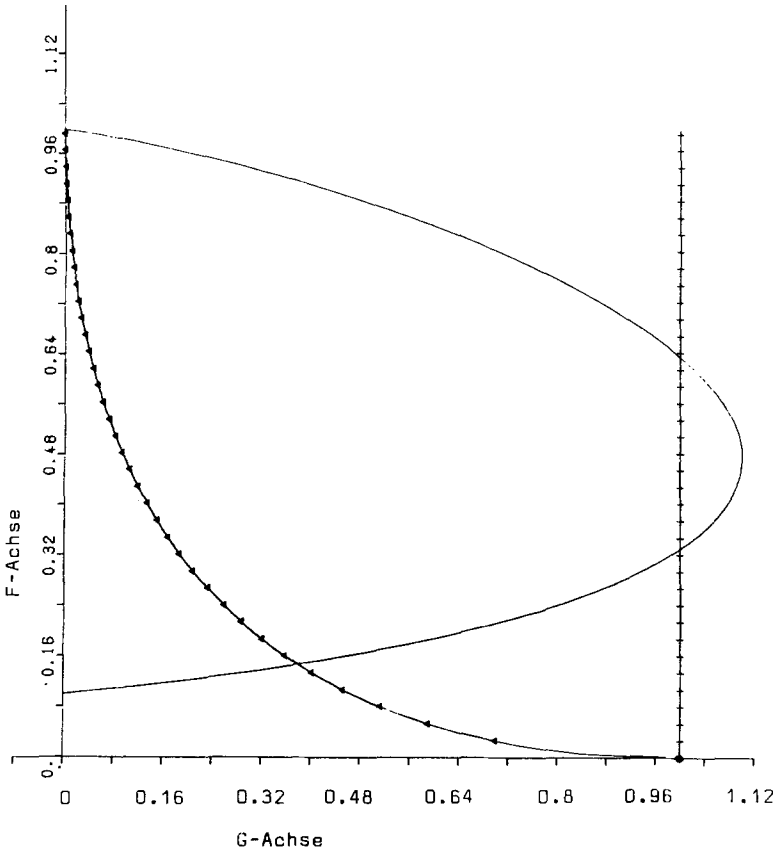


Abb. 6 (cont)

Wegen Gl. (13) ist die Folge $(B_n)_{n \geq n_0}$ monoton wachsend, während wegen Gl. (19) die Folge $(A_n)_{n \geq n_0}$ entweder strikt monoton abnehmend oder von einem $n_1 \geq n_0$ an monoton zunehmend ist.

Gilt $\lim B_n = B < \infty$, so ist (vgl. Gl. (21)) $\lim A_n B_n = C$ und wegen $A_n B_n < C$ für alle $n \geq n_0$ folgt $\lim A_n = \lim A_{n+1} = \lim F(A_n B_n) = F(C^-) \geq A_{n+1}$ für alle $n \geq n_0$, weswegen die Folge $(A_n)_{n \geq n_0}$ nicht strikt monoton abnehmend sein kann, also in der Tat wegen Gl. (19) von einem $n_1 \geq n_0$ an monoton zunehmend sein muß. Schließlich folgt, ebenfalls wegen Gl. (21), $\lim B_n = C / \lim A_n = C / F(C^-)$, womit in diesem Falle alles gezeigt ist. Im Falle $\lim B_n = \infty$ folgt aus $A_n \cdot B_n < C$ für alle $n \geq n_0$ sofort $\lim A_n = 0$ und somit $F(0^+) = \inf (F(x) | x > 0) = 0$, sowie die Tatsache, daß $(A_n)_{n \geq n_0}$ von keinem $n_1 \geq n_0$ ab monoton zunehmend sein kann, also strikt monoton fallend sein muß.

Im Falle II folgt analog, daß für $A_n B_n = C$ für ein $n \geq n_0$ wegen $A_{n+1} = F(A_n B_n) = F(C) \leq A_n$, $B_{n+1} = B_n + C - A_n B_n = B_n$ und $C \leq A_{n+1} B_{n+1} = F(C) \cdot B_n \leq A_n \cdot B_n = C$ der stationäre Zustand $B_n = C / F(C)$, $A_n = F(C)$ vorliegt, so daß o.B.d.A. $A_n B_n > C$ und somit $A_{n+1} \geq F(C^+)$ für alle $n \geq n_0$

angenommen werden darf. Wegen Gl. (14) ist die Folge $(B_n)_{n \geq n_0}$ monoton fallend, und da sie in jedem Falle durch C von unten beschränkt ist, existiert $\lim B_n$ und somit wegen Gl. (21) auch $\lim A_n B_n = C$ und wegen $A_n B_n > C$ für alle $n > n_0$ schließlich $\lim A_n = \lim A_{n+1} = \lim F(A_n B_n) = F(C^+)$, woraus $\lim B_n = C / \lim A_n = C / F(C^+)$ folgt sowie die Tatsache, daß die Folge $(A_n)_{n \geq n_0}$ nicht strikt monoton zunehmend sein kann, also wegen (20) von einem $n_1 \geq n_0$ monoton abnehmend sein muß, q.e.d.

Im Falle III ist nur zu zeigen, daß aus der Existenz von $\lim B_n$ die Beziehungen $\lim A_n = F(C)$ und $\lim B_n = C / F(C)$ folgen. Wegen Gl. (21) existiert aber zumindest $\lim A_n$, und es ist $\lim A_n B_n = C$. Andererseits gibt es im Falle III sowohl unendlich viele n mit $A_n \leq F(C)$ als auch unendlich viele n mit $A_n \geq F(C)$, woraus notwendig $\lim A_n = F(C)$ folgt, falls nur $\lim A_n$ existiert. Hieraus folgt nun aber, wieder nach Gl. (21), auch $\lim B_n = C / F(C)$, q.e.d.

Es bleibt, Theorem 1 und Theorem 2 zu korrelieren: Von den Sonderfällen $\lim B_n = \infty$, $\lim A_n = 0$ und $(A_n, B_n) = (F(C), C / F(C))$ abgesehen, können die Fälle I und II unter der Differenzierbarkeitsvoraussetzung von Theorem 1 nur dann auftreten, wenn der stationäre Zustand $(F(C), C / F(C))$ stabil ist, also $F(C) \leq F'(C) \cdot C$ gilt, und zudem die Eigenwerte $\lambda_{1/2}$ reell sind, also

$$0 \leq (1 - F + G)^2 - 4G = 1 + F^2 + G^2 - 2F - 2G - 2FG = \\ 1 + F(C)^2 + C^2 \cdot F'(C)^2 / F(C)^2 - 2(F(C) + C \cdot F'(C) / F(C) + C \cdot F'(C))$$

gilt, wobei in diesem Falle in der Tat die Fälle I und II zumindest für Ausgangswerte, die dem stationären Punkt hinreichend nahe liegen, eintreten werden.

Ist dagegen $(1 - F + G)^2 - 4G$ negativ, so kann wieder vom stationären Zustand $(A_n, B_n) = (F(C), C / F(C))$ einmal abgesehen – nur der Fall III eintreten, wobei für $F(C) < F'(C) \cdot C$ wieder zumindest für Ausgangswerte, die dem stationären Zustand hinreichend nahe liegen, die Zustände (A_n, B_n) sich dem stationären Zustand $(F(C), C / F(C))$, ihn umkreisend, nähern werden, also $\lim A_n = F(C)$ und $\lim B_n = C / F(C)$ gelten, während das im Falle $F(C) > F'(C) \cdot C$ unmöglich ist und quasi-periodisches Verhalten fern vom stationären Zustand eintreten muß.

3. Diskussion der Diagramme

Im einzelnen ergibt diese Diskussion die Möglichkeit, den Darstellungen der Abb. 2 entsprechend, Skizzen über das Stabilitätsverhalten des Systems anzufertigen. In den Abb. 6–9 wird anschaulich dargestellt wie bei Vorgabe einer beliebigen gewählten Funktion $F(x)$ und verschiedener Anfangswerte $A_0 B_0$, die Folge der diskreten Werte (A_n, B_n) einen "Grenzzyklus" approximiert.

Abb. 10 zeigt den Radikanden $R = (1 - F + G)^2 - 4G$ als Funktion von F und G . Für alle Paare (F, G) mit $0 < F < 1$, $0 \leq G < 1$ und $R > 0$ ist der maximale Eigenwert $\max(\lambda_1, \lambda_2) < 1$. Der andere Eigenwert ist positiv. Der Terminologie von W. Ebeling folgend [15] entsprechen die zugeordneten Wertepaare stabilen

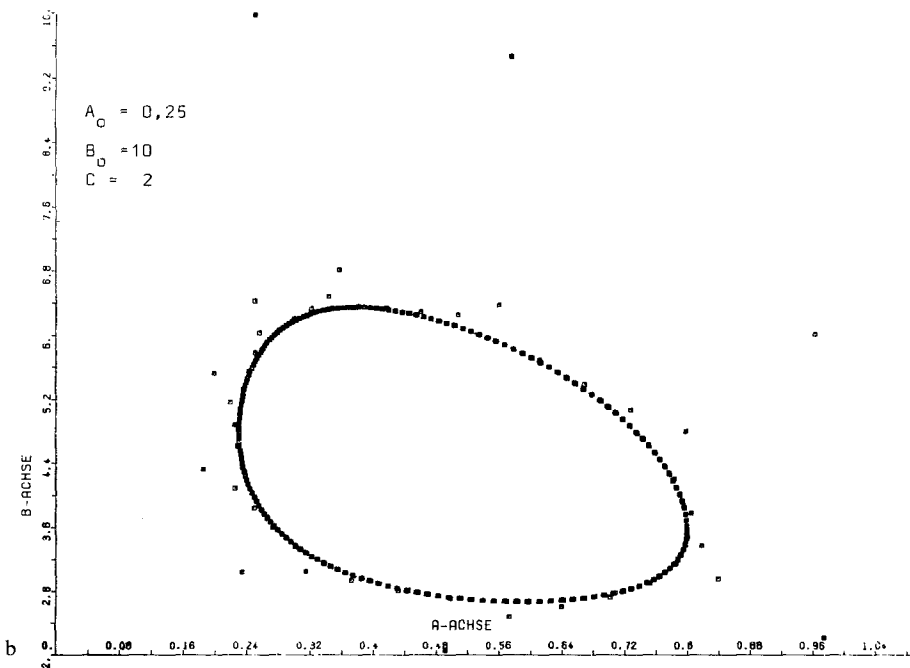
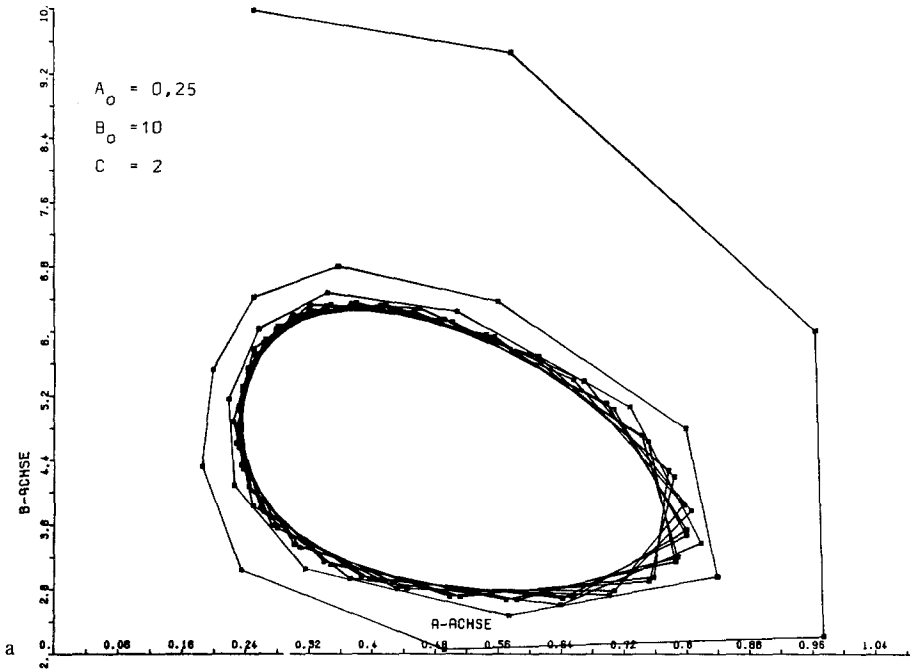
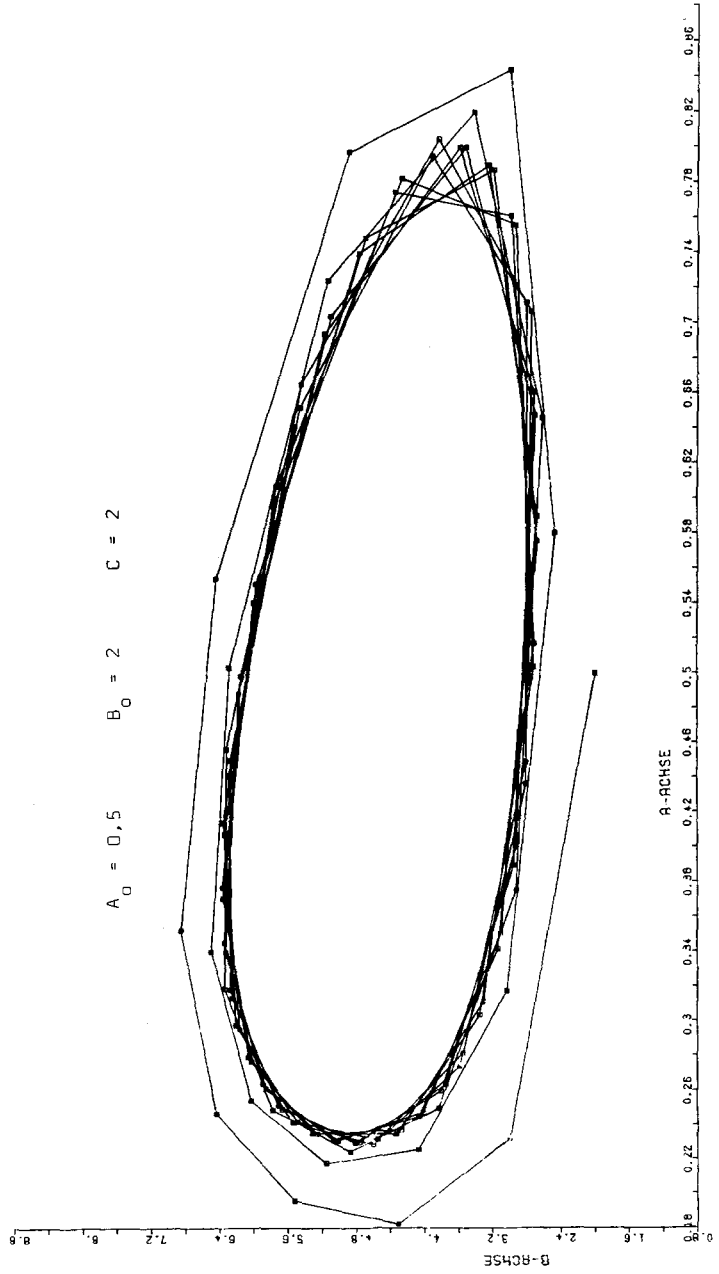


Abb. 7. Ausdruck der Folge (A_n, B_n) für $F(x) = 1/(1+9e^{-x})$ mit $A_0 = 0.25$ und $B_0 = 10$. **a)** mit und **b)** ohne Verbindungslinien zwischen aufeinanderfolgenden Wertepaaren (A_n, B_n) und (A_{n+1}, B_{n+1}) . Der "Limeszyklus" wird von außen approximiert



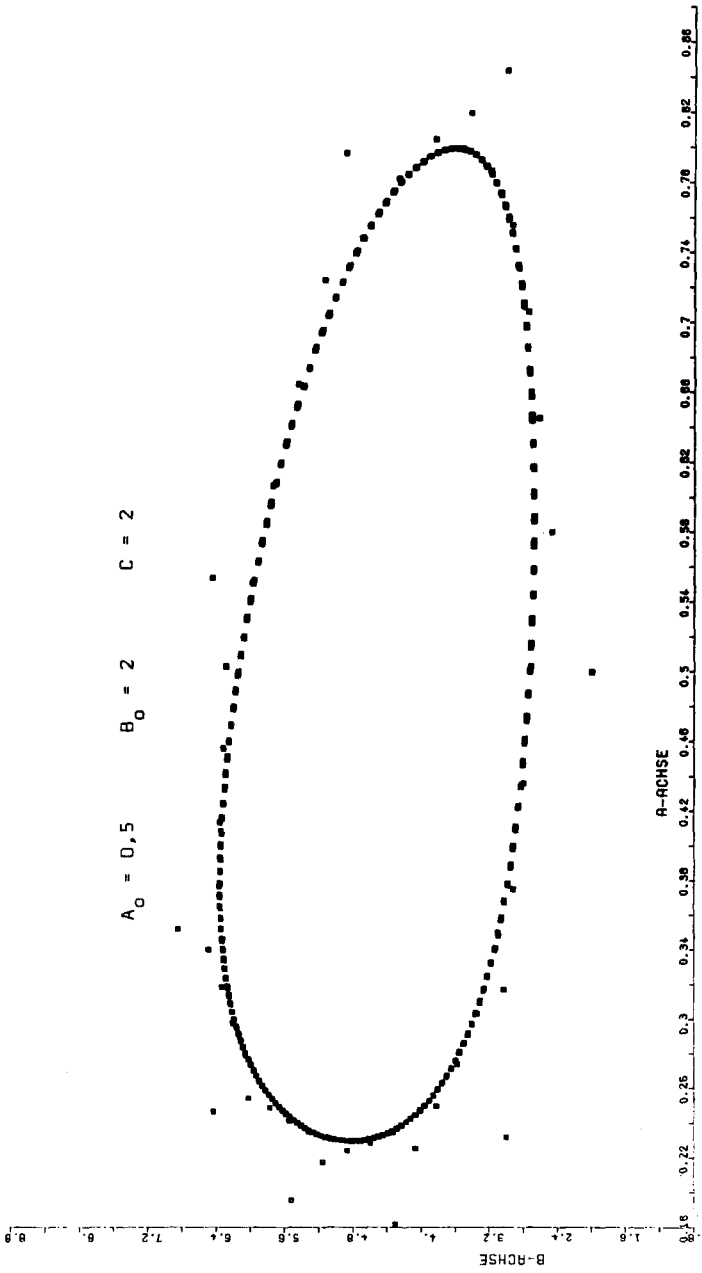
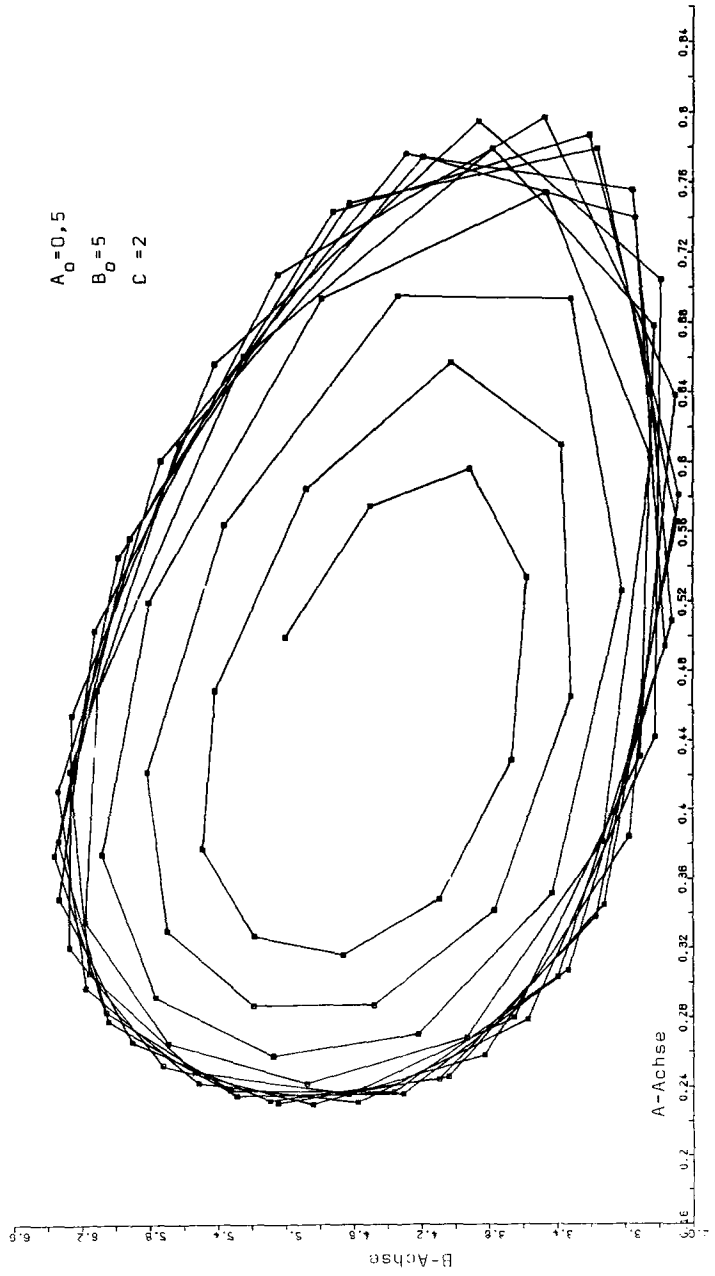


Abb. 8. Ausdruck der Folge (A_n, B_n) für $F(x) = 1/(1 + 9e^{-x})$ mit $A_0 = 0,5$ und $B_0 = 2$. (Vergl. Abb. 7)



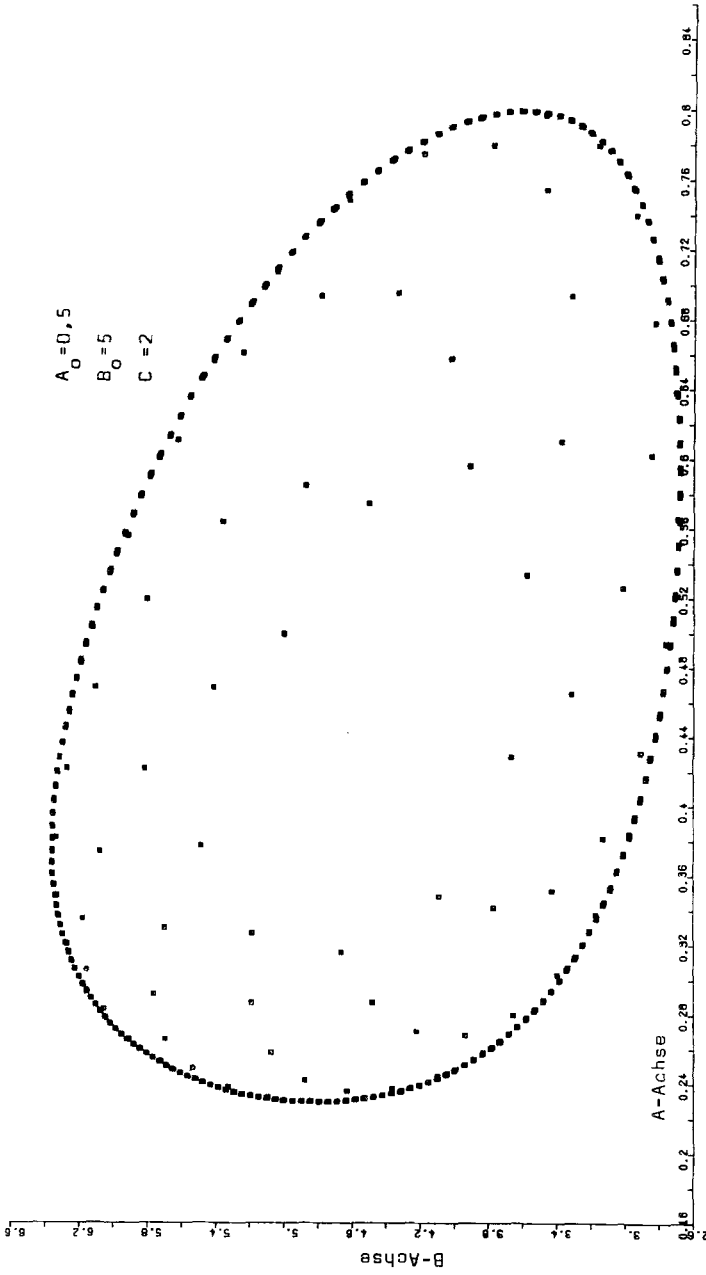


Abb. 9. Ausdruck der Folge (A_n, B_n) für $F(x) = 1/(1 + 9e^{-x})$ mit den Anfangswerten $A_0 = 0.5$ und $B_0 = 5$. Der "Limeszyklus" wird von innen approximiert

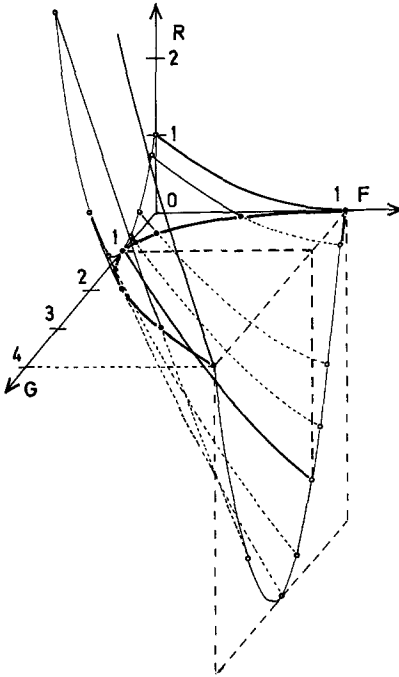


Abb. 10. Der Radikand im Ausdruck (9) für die Eigenwerte λ der Matrix (7) als Funktion von $F = F(C)$ und $G = F'(C) \cdot C/F(C)$

Knotenpunkten. Wird $R < 0$ bei $0 < F < 1$ und $0 < G < 1$, so charakterisieren die Wertepaare (F, G) stabile Strudel, da der Absolutbetrag ihrer komplexen Eigenwerte kleiner als 1 ist: $|\lambda| < 1$.

Die Fläche, die durch die Wertepaare (F, G) mit $R > 0$ und $0 < F < 1$, $1 < G < \infty$ gekennzeichnet ist, stellt instabile Knotenpunkte dar.

Aufgrund der Analyse in Sect. 2 wissen wir zunächst nur, daß für $R > 0$, $0 < F < 1$ und $1 < G$ notwendig zwei reelle Eigenwerte λ_1, λ_2 vorliegen, von denen der größere dem Absolutbetrag nach größer als 1 ist, daß also entweder ein instabiler Knotenpunkt ($|\lambda_1|, |\lambda_2| > 1$) oder ein Sattelpunkt ($\max(|\lambda_1|, |\lambda_2|) > 1$, $\min(|\lambda_1|, |\lambda_2|) \leq 1$) vorliegt. Es ist aber leicht zu sehen, daß dann auch der kleinere Eigenwert größer als 1 sein muß. Sei etwa $|\lambda_1| \geq |\lambda_2|$. Aus $\lambda_1 + \lambda_2 = 1 - F + G > 0$ folgt dann $\lambda_1 > 0$ und damit wegen $\lambda_1 \cdot \lambda_2 = G$ auch $\lambda_2 > 0$. Ferner folgt aus $\lambda_1 + \lambda_2 = 1 - F + G < 1 + G$ nach Multiplikation mit λ_1 die Relation $\lambda_1^2 + \lambda_1 \lambda_2 < \lambda_1 + \lambda_1 \cdot G$, was wegen $\lambda_1 \cdot \lambda_2 = G$ in $0 < \lambda_1 + \lambda_1 G - \lambda_1^2 - G = (\lambda_1 - 1) \cdot (G - \lambda_1)$ umgeformt werden kann. Wegen $\lambda_1 - 1 > 0$ folgt

$$G - \lambda_1 > 0, \text{ also auch } \lambda_2 = \frac{G}{\lambda_1} > 1, \text{ q.e.d.}$$

Für Wertepaare (F, G) mit $R < 0$ und $0 < F < 1$ sowie $1 < G < 4$ resultieren instabile Strudel. Die Schnittkurve der Fläche $R = R(F, G)$ mit der FG -Ebene für $R = 0$ gibt dann die möglichen Wertepaare für den Beginn einer strudelför-

migen Annäherung bzw. Entfernung vom stationären Zustand an. Die Kurve der Wertepaare (F, G) für $G = 1$ stellt die möglichen Wertepaare für Wirbel dar. Abb. 11 zeigt eine Projektion der durch die Fläche im GFR-Raum charakterisierten Zustände auf die FG -Ebene. Für die weitere Diskussion wird es wichtig sein, das Verhältnis von G und F aus der Darstellung von A also Funktion von C zu ermitteln (vergl. Abb. 12).

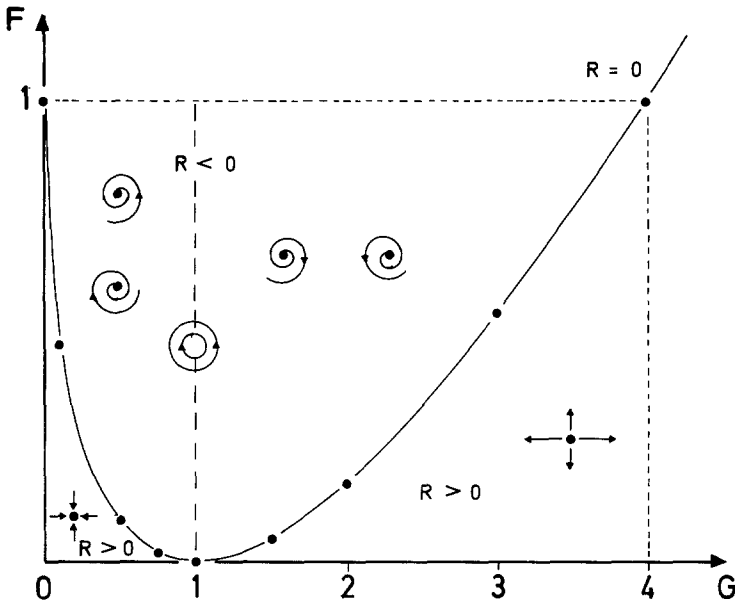


Abb. 11. Aufteilung der FG -Ebene in die Bereiche $R > 0$ und $G < 1$, $R < 0$ und $G < 1$, $R < 0$ und $G > 1$, $R > 0$ und $G > 1$, die Pfeilsymbole geben das jeweils zu erwartende Stabilitätsverhalten an

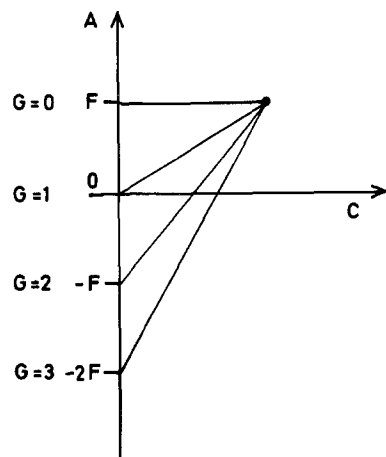


Abb. 12. Geometrische Deutung von G als Achsenabschnitt in Einheiten von F

Aus der Bestimmungsgleichung für G : $G = F'(C) \cdot C/F(C)$ und der geometrischen Deutung des Achsenabschnittes der Tangente an die Kurve $A = F(C)$ läßt sich für die verschiedenen Werte von G eine geometrische Interpretation angeben: die vom Punkt P zur senkrechten Achse führenden Geraden stellen mögliche Tangenten an durch P gehende Kurven $A = F(C)$ dar. Man sieht, daß G angibt, wie oft eine Strecke der Länge F von Fußpunkt des Lotes P auf die senkrechte Achse ausgehend an diese abgetragen werden muß, um den Schnittpunkt der Tangenten durch P mit der senkrechten Achse zu erreichen.

Will man nun diese Darstellung mit den Ausführungen zur globalen Analyse des Gleichungssystems in Beziehung setzen, so muß man die dort getroffenen Fallunterscheidungen auf die Form der $A = F(C)$ -Darstellung der Abb. 1 beziehen. In den Abbildungen 13–16 wird einer vorgegebenen Kurve $F = F(C)$ im FC -Diagramm die zugeordnete, durch C parametrisierte Kurve $(F(C), G(C) = F'(C) \cdot C/F(C))$ in der FG -Ebene gegenübergestellt. Je nach deren Verlauf durch die in Abb. 10 gekennzeichneten Teilbereiche der FG -Ebene ist ein entsprechender Verlauf des Stabilitätsverhaltens unseres Systems bei kontinuierlicher Erhöhung des Zuflußparameters C zu erwarten. Die folgenden Abbildungen zeigen die Projektion verschiedener $A = F(C)$ Kurven in die FG -Ebene (Abb. 11).

- Abb. 13 zeigt, wie bei $G = 1$ ein Wirbelpunkt auftritt, der aber für kleinere Werte von G in einen stabilen Strudel übergeht. Die Drehrichtung der Strudel hängt dabei von der Lage der Störung ab, aus der dann der stabile Zustand erreicht wird.
- Ist nun die Steigung der Tangente groß genug, können instabile Strudel auftreten ($R < 0/G > 1$). Sie werden in dem in der Abb. 14 gezeigten Beispiel von Wirbelpunkten umgeben. Die Projektion der Funktion $A = F(C)$ in die FG -Ebene ergibt zwei sich schneidende Kurven, deren Schnittpunkt im Bereich der instabilen Strudel liegt.
- Mit steiler werdender Kurve $A = F(C)$ wandert der Maximalwert von G auch in das Gebiet instabiler Knotenpunkte (Abb. 15).

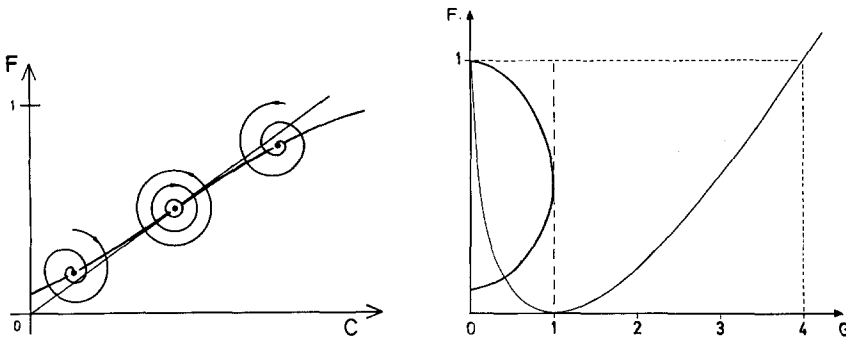


Abb. 13. Stabilitätsverhalten der stationären Lösung für G -Werte im Bereich $G \leq 1$ -stabile Strudel und Wirbelpunkt

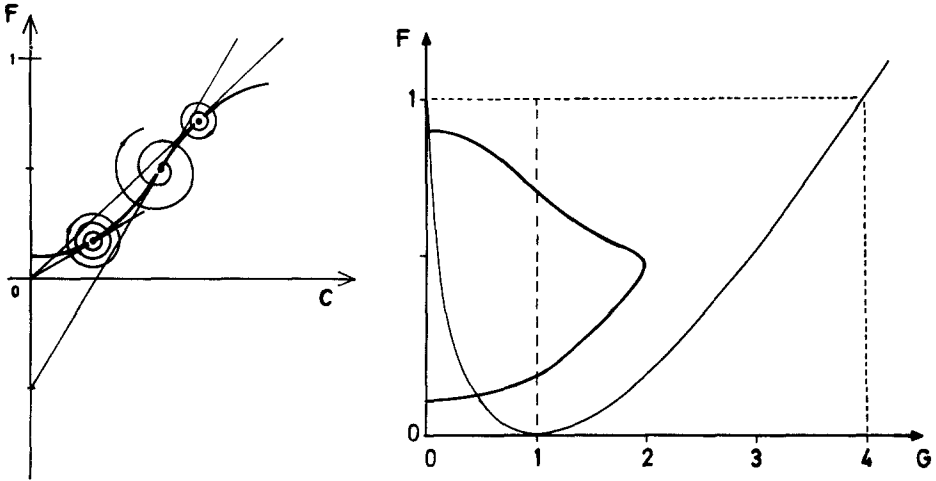


Abb. 14. Stabilitätsverhalten der stationären Lösung für $G \leq 2$ – Wirbelpunkte und instabile Strudel

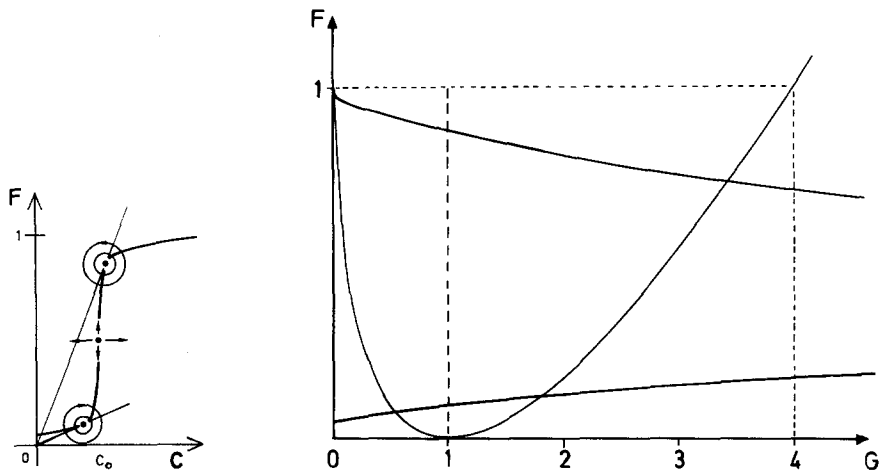


Abb. 15. Stabilitätsverhalten der stationären Lösung für große Werte von G – instabile Knotenpunkte

d) Abb. 16 faßt die bisher diskutierten Möglichkeiten einschließlich des stabilen Knotens zusammen. Der Schnittpunkt der beiden Äste der Kurven $A = F(C)$ in der FG -Ebene liegt bei $G = \infty$. Dabei existiert für die beiden Äste eine Asymptote.

Die Weiterentwicklung des Modells wird sich mit der Gestalt der Funktion F für einzelne Speicher befassen müssen. Die experimentellen Ergebnisse zur Methanoxidation lassen den Schluß zu, daß bei steigender Katalysatorschüttung die Funktion F in Abbildung 2 die Gestalt c oder d (Sprungverhalten), b_1 oder b_2 (Oszillationen) und schließlich bei großen Schüttungen die Gestalt a

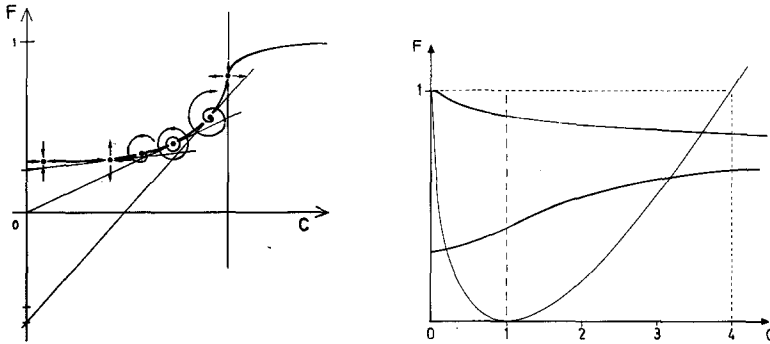


Abb. 16. Stabilitätsverhalten der stationären Lösung für Werte von $G \leq \infty$

(stationärer Zustand) annehmen kann. Auch wird F von der Grundtemperatur des Reaktors abhängen, und es wird auch eine Abhängigkeit der Zuflußrate von der bereits im Speicher befindlichen Menge berücksichtigt werden müssen.

Vor allem aber wird man die Abspeicherung von CO und die von H und deren jeweilige Abflußrate als Größen modellieren müssen, die zwar miteinander wechselwirken, zunächst einmal jedoch zumindest abstrakt auseinanderzuhaltenden Speichersystemen zugehören [5].

Danksagung. Für die Computergraphik danken wir Frau Heike Schuster und Herrn Martin Gerhardt von der Universität Bielefeld.

Literatur

1. Jaeger, N. I., Plath, P. J., van Raaij, E.: (a) *Z. Naturforsch.* **36a**, 395 (1981); (b) Kinetics of Physicochemical Oscillations, Discussion meeting held by Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Vol. 1, s. 183, Aachen 1979; (c) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 417 (1980)
2. Keil, W., Wicke, E.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** 377 (1980)
3. Frank, U. F.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** 334 (1980)
4. (a) Wicke, E., Blaurock, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** 1091 (1981); (b) Palczewska, W.: *Adv. Catal.* **24** 245 (1975)
5. Dress, A., Haberditzl, A., Jaeger, N. I., Plath, P. J.: in Vorbereitung
6. Dress, A.: in Vorbereitung
7. Hlavacek, V., van Rompay, P.: *Chem. Engng. Sci.* **36** 1587 (1981)
8. Gilles, E. D.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** 323 (1980)
9. Suhl, H., Lagos, R. E.: *ALP Conference Proceedings* **61** 97 (1980), Dept. of Physics, University of California, San Diego
10. Wicke, E., Kummann, P., Keil, W., Schiefler, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** 315 (1980)
11. Rieker L.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** 309 (1981)
12. Lebesgue, H.: *Leçons sur l'integration et la recherche des fonctions primitives* (Paris, 1904; 2nd Edn. 1928)
13. Haderer, K. P.: *Mathematik für Biologen*, Berlin-Heidelberg-New York 1974
14. Hopf, E.: *Ber. Math.-Phys. Klasse Sächs. Akad. Wiss. Leipzig* **94**, 3 (1942)
15. Ebeling, W.: *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen* S. 37 ff. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsges.