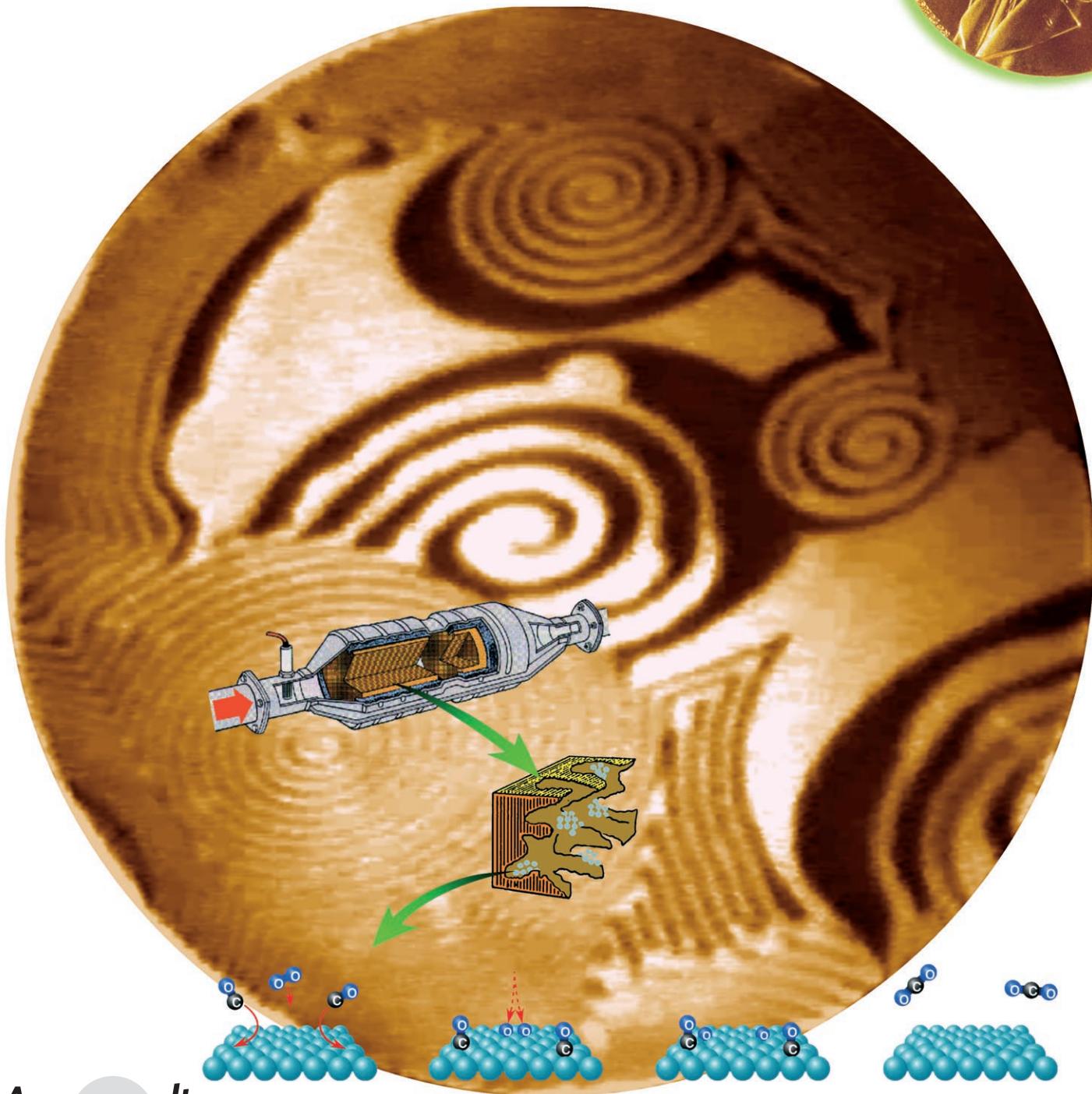
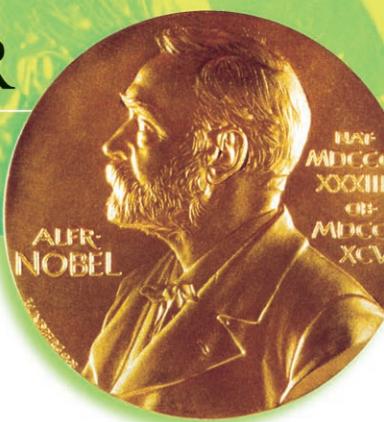


NOBELPREIS FÜR CHEMIE 2007



Angewandte
Chemie

Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag)**

Gerhard Ertl*

Stichwörter:

Ammoniaksynthese · Kohlenmonoxid · Nobel-Vortrag · Oberflächenchemie · Oszillierende Reaktionen

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3579
2. Die heterogene Katalyse aus der Sicht der Oberflächenwissenschaft: die Ammoniaksynthese	3581
3. Selbstorganisation und Komplexität: die Oxidation von Kohlenmonoxid	3584
4. Schlussbemerkungen	3589

1. Einleitung

Der Sekretär der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften, der berühmte Chemiker Jöns Jacob Berzelius, veröffentlichte ab 1820 jährlich einen Übersichtsartikel über die wichtigsten neuen Entwicklungen auf seinem Gebiet. Ab dem frühen 19. Jahrhundert wurde aus mehreren Laboratorien die Beobachtung beschrieben, dass gewisse Stoffe den Verlauf einer chemischen Reaktion beeinflussen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden, d. h., scheinbar ohne von der Reaktion selbst betroffen zu sein. So berichtete Johann Wolfgang Doeberiner, Professor für Chemie an der Universität Jena, im Juli 1823 seinem Minister, Johann Wolfgang von Goethe, „daß das rein metallische staubfeine Platin die höchst merkwürdige Eigenschaft hat, das Wasserstoffgas durch bloße Berührung zu bestimmen, daß es sich mit Sauerstoffgas zu Wasser verbindet“.^[1] In seiner 1835 erschienenen Zusammenfassung führte Berzelius den Begriff „Katalyse“ für dieses Phänomen ein, wobei sein Ziel eine Klassifizierung und nicht eine mögliche Erklärung war.^[2] Durch das ganze 19. Jahrhundert hindurch blieb der Begriff Katalyse heftig umstritten,^[3] bis etwa um 1900 Wilhelm Ostwald die noch heute gültige Definition vorschlug, die auf den Konzepten der chemischen Kinetik basiert: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“^[4] 1909 wurde Ostwald der Nobelpreis in Chemie für seine Beiträge zur Katalyse verliehen.

Bei einer chemischen Reaktion werden Bindungen zwischen Atomen gebrochen und neue gebildet. Bei diesem Prozess treten Energieumwandlungen auf, und das entspre-

chende schematische Energiediagramm für eine Reaktion $A + B \rightarrow C$ ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Aktivie-

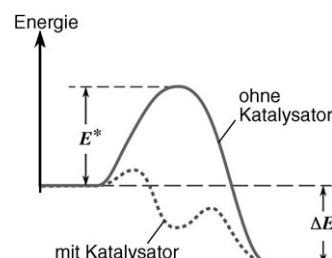


Abbildung 1. Energiediagramm für eine chemische Reaktion mit und ohne Katalysator.

rungsenergie E^* , die aufgebracht werden muss, wird üblicherweise von der thermischen Energie kT zur Verfügung gestellt, wobei k die Boltzmann-Konstante und T die Tem-

[*] Prof. Dr. G. Ertl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-5106
E-Mail: ertl@fhi-berlin.mpg.de

[**] Copyright © The Nobel Foundation 2007. Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

peratur ist. Daher führen nicht alle Molekülstöße zur Reaktion, sondern nur ein Teil, der sich gemäß $\exp(-E^*/kT)$ errechnet. Die Reaktionswahrscheinlichkeit (= Reaktionsgeschwindigkeit) lässt sich damit auf zwei Arten erhöhen: durch Erhöhen der Temperatur T oder durch Erniedrigen der Aktivierungsenergie E^* . Der zweite Ansatz wird mit einem Katalysator verwirklicht, der Zwischenverbindungen mit den an der Reaktion beteiligten Molekülen eingeht, sodass ein alternativer Reaktionsweg beschritten wird, der durch die gestrichelte Linie in Abbildung 1 angedeutet ist und auf dem die zu überwindenden Aktivierungsbarrieren kleiner sind und daher die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit höher. Im letzten Reaktionsschritt werden die Produktmoleküle vom Katalysator freigesetzt, der nun für den nächsten Reaktionszyklus zur Verfügung steht. Liegen die reagierenden Moleküle und der Katalysator im selben Aggregatzustand vor (als Gase oder als Flüssigkeiten), wird das Phänomen homogene Katalyse genannt. In lebenden Organismen spielen Makromoleküle (= Enzyme) die Rolle des Katalysators. Bei technisch durchgeführten Reaktionen ist meist die Reaktion der Moleküle mit einer Festkörperoberfläche entscheidend. Das Prinzip dieser heterogenen Katalyse ist in Abbildung 2 dargestellt.

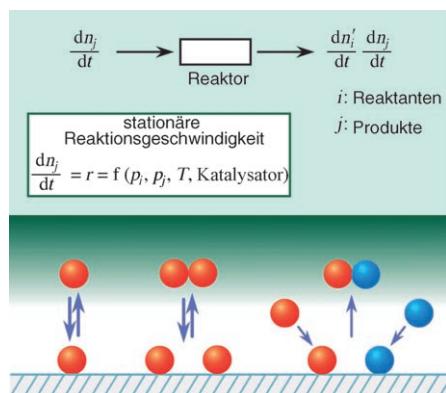


Abbildung 2. Das Prinzip der heterogenen Katalyse.



Gerhard Ertl, geb. 1936, studierte Physik an der Universität Stuttgart und promovierte 1965 in physikalischer Chemie an der Technischen Universität München bei Heinz Gerischer über ein Thema der Elektrochemie. 1968 wurde er Professor für Physikalische Chemie an die Universität Hannover, 1973 wechselte er an die Ludwig-Maximilians-Universität München, und 1986 wurde er – als Nachfolger seines Doktorvaters – Direktor am Fritz-Haber-Institut in Berlin. Gleichzeitig wurde er Honorarprofessor an der Technischen und der Freien Universität Berlin;

1992 verlieh ihm auch die Humboldt-Universität zu Berlin diesen Titel. Unter seinen zahlreichen weiteren Auszeichnungen sind der Wolf-Preis für Chemie (1998), der Japan-Preis der Japanischen Stiftung für Wissenschaft und Technologie (1992), der Karl-Ziegler-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh, 1998) und der Otto-Hahn-Preis (2007) die wichtigsten.

Die Atome in einer Festkörperoberfläche haben weniger Nachbarn als die im Festkörperinnern, sind daher chemisch nicht abgesättigt und können mit geeigneten Molekülen, die aus der benachbarten Gas- oder Flüssigkeitsphase auftreffen, weitere Bindungen eingehen (= Chemisorption). Dabei werden bestehende Bindungen modifiziert oder sogar gebrochen (= dissoziative Chemisorption). Die so gebildeten Oberflächenspezies können von einer Bindungsstelle zu benachbarten Stellen springen und dort mit anderen Spezies reagieren, und die dabei entstehenden Produktmoleküle verlassen dann die Oberfläche (= Desorption). Wenn die Reaktion in einem Fließbettreaktor durchgeführt wird, kann der Katalysator kontinuierlich arbeiten, ohne verbraucht zu werden.

Eine der ersten und immer noch wichtigsten technischen Anwendungen dieses Prinzips wurde vor etwa einhundert Jahren verwirklicht: Wegen der stetigen Bevölkerungszunahme und der Erschöpfung der natürlichen Stickstoffdünger drohte eine weltweite Hungerkatastrophe. Sir William Crookes, der Präsident der British Association for the Advancement of Science, formulierte die Herausforderung folgendermaßen:^[5] „... all civilized nations stand in deadly peril of not having enough to eat ... the fixation of atmospheric nitrogen is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists“.

Mit Stickstofffixierung bezeichnet man die Umwandlung des in großem Überfluss in Form des N_2 -Moleküls mit seiner sehr starken Bindung zwischen den beiden N-Atomen vorhandenen Stickstoffs (etwa 80 % unserer Erdatmosphäre sind N_2) in eine reaktivere Form mithilfe der Reaktion $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Diese Ammoniabildung gelang 1909 Fritz Haber (Nobelpreis 1919) in einem Laboratoriums-Hochdruck-Durchflussreaktor mithilfe eines Osmiumkatalysators.^[6] Der bei der BASF arbeitende Chemiker Carl Bosch (Nobelpreis 1931) fing sofort an, das Verfahren zu einem technischen Prozess weiterzuentwickeln, und schon 1913 ging die erste Industrieanlage in Betrieb. In Abbildung 3 ist das Wachstum der Weltbevölkerung und das der Ammoniakproduktion im Laufe des letzten Jahrhunderts dargestellt,^[7] und daran wird ganz offensichtlich, dass unser heutiges Leben ohne die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens sicherlich ziemlich anders aussähe.

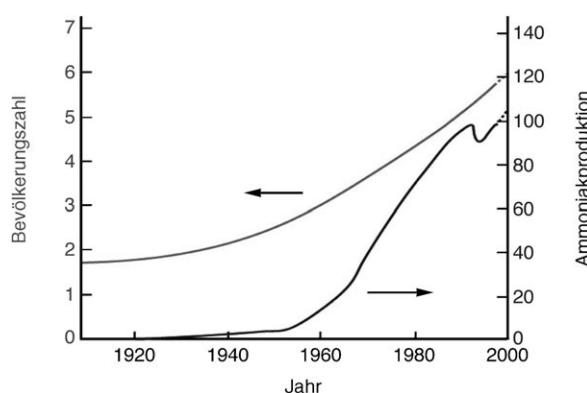


Abbildung 3. Zunahme der Weltbevölkerung in Milliarden und der Ammoniakproduktion in Millionen Tonnen Stickstoff pro Jahr während des 20. Jahrhunderts.^[7]

Eine unabdingbare Voraussetzung für eine großtechnische Produktion war jedoch, dass große Mengen eines billigen Katalysators verfügbar waren. (Der gesamte Weltvorrat an dem Edelmetall Osmium betrug damals nur 80 kg.) Diese Aufgabe konnte Alwin Mittasch lösen,^[8] der in Tausenden von Versuchen herausfand, dass ein Material, das von einem schwedischen Eisenerz gewonnen worden war, eine zufriedenstellende Aktivität aufwies. Diese Art doppelt promovierter Eisenkatalysator wird auch heute noch in nahezu allen Industrieanlagen eingesetzt.

Staunen macht die Tatsache, dass der genaue Mechanismus der Haber-Bosch-Reaktion trotz der enormen technischen Bedeutung dieser Reaktion und einer Vielzahl an Laborstudien lange Zeit nicht aufgeklärt wurde. Bei einem zu Ehren von P. H. Emmett, einem der Pioniere der Katalyseforschung, 1974 abgehaltenen Symposium sagte dieser am Ende:^[9] „*The experimental work of the past 50 years leads to the conclusion that the rate-limiting step in ammonia synthesis over iron catalysts is the chemisorption of nitrogen. The question as to whether the nitrogen species involved is molecular or atomic is still not conclusively resolved ...*“

2. Die heterogene Katalyse aus der Sicht der Oberflächenwissenschaft: die Ammoniaksynthese

Die Schwierigkeiten, mit denen man bei der Untersuchung der Oberflächenchemie „wirklicher“ Katalysatoren konfrontiert ist, werden bei einem Blick auf das elektronenmikroskopische Bild des Mittasch-Katalysators in Abbildung 4 offensichtlich:^[10] Ein hochaktiver Katalysator muss eine ziemlich hohe spezifische Oberfläche haben – in diesem Fall ist sie etwa $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, wie die nanometergroßen aktiven Partikel anzeigen. (So gesehen war die Katalyse eine Nanotechnologie, lange bevor dieser Begriff eingeführt wurde.) Unter den Reaktionsbedingungen werden diese Partikel zu elementarem Eisen reduziert, das mit einer Submonoschicht K(+O), die als „elektronischer“ Promotor fungiert, bedeckt ist. Ein Gerüst aus Al_2O_3 (und CaO) – diese Verbindungen fungieren als „strukturelle“ Promotoren – stabilisiert die Konfiguration der aktiven Partikel gegen das Sintern. Die aktive Komponente selbst wird den reagierenden Molekülen neben einer Reihe von Defekten auch unterschiedliche Kristallebenen anbieten, und von all diesen Strukturelementen

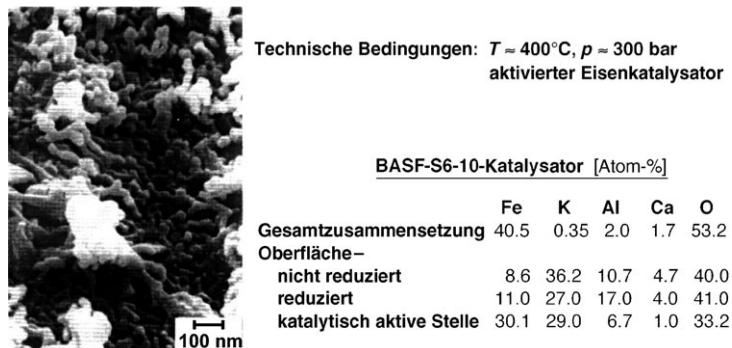


Abbildung 4. Oberflächentopographie und chemische Zusammensetzung eines Katalysators für die industrielle Ammoniaksynthese.^[10]

ten darf man erwarten, dass sie unterschiedliche Reaktivitäten zeigen. Darüber hinaus stellt sich die Frage, wie man die zweidimensionale Chemie in der chemisorbierten Schicht auf atomarem Niveau untersuchen kann.

Schon vor vielen Jahren machte Irving Langmuir (Nobelpreis 1932) einen Vorschlag, wie man dieses Problem lösen könnte:^[11] „*Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard ...*“

Der „oberflächenwissenschaftliche“ Ansatz, den Langmuir sich vorstellte, ließ sich damals experimentell noch nicht umsetzen. Das wurde erst im Laufe der 1960er Jahre mit dem Aufkommen von Ultrahochvakuum- und oberflächenempfindlichen physikalischen Methoden möglich.^[12] Heute steht uns ein ganzes Arsenal an Methoden für die Untersuchung der elektronischen, dynamischen oder Struktureigenschaften solcher wohldefinierter Einkristalloberflächen zur Verfügung.

Das Auslösen eines Bindungsbruchs bei der Chemisorption ist die vielleicht wichtigste Rolle eines Katalysators. In Abbildung 5 sind die energetischen Veränderungen bei einem derartigen Prozess für den Fall der Wechselwirkung eines zweiatomigen Moleküls mit einer perfekten Oberfläche schematisch gezeigt. Bei der Annäherung an die Oberfläche kann das Molekül neue Bindungen mit Oberflächenatomen eingehen, wobei die Bindung zwischen den beiden Atomen geschwächt wird. Das entsprechende eindimensionale Energiediagramm, wie es von Lennard-Jones vorgeschlagen wurde,^[13] ist in Abbildung 5 b zu sehen: Geht das Molekül A_2 eine Bindung mit der Oberfläche ein, wird ein flaches Minimum ($\text{A}_{2,\text{ad}}$) erreicht. Soll dagegen das freie A_2 -Molekül dissoziieren, so wird dafür die Dissoziationsenergie E_{diss} benötigt. Die Chemisorption zweier Atome A wiederum ginge mit der Bildung starker Bindungen (2A_{ad}) einher. Damit entspricht der Punkt, an dem sich die beiden Kurven kreuzen, der Aktivierungsenergie für die dissoziative Chemisorption, d.h. für die Reaktion $\text{A}_2 \rightarrow 2\text{A}_{\text{ad}}$. Noch aufschlussreicher ist ein zweidimensionales Diagramm, in dem Linien gleicher Energie als Funktion des Abstands x zwischen dem Molekül und der Oberfläche und des Abstands y zwischen den beiden

Atomen aufgetragen sind (Abbildung 5 c). (Für eine vollständige vierdimensionale Beschreibung muss man außerdem die Energie als Funktion des Auftreffpunkts innerhalb der Oberflächenelementarzelle und der Orientierung der Molekülachse kennen; die Theorie ist heute tatsächlich in der Lage, diese Informationen sowie Informationen über die Dynamik des Energietransfers zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden zu liefern.^[14])

Das atomar aufgelöste Rastertunnelmikroskopie(STM)-Bild in Abbildung 6 stammt von einer Pt(111)-Oberfläche, die zuvor bei 165 K einer kleinen Menge O_2 -Moleküle ausgesetzt worden war.^[15] Neben den Pt-Atomen der obersten Schicht

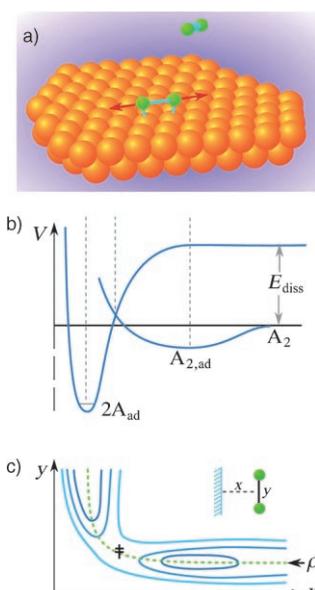


Abbildung 5. a) Schematische Darstellung der dissoziativen Chemisorption eines zweiatomigen Moleküls; b) eindimensionales Lennard-Jones-Energiediagramm; c) zweidimensionales Energiediagramm mit Äquipotentiallinien als Funktion des Abstands x des Moleküls von der Oberfläche und des Abstands y zwischen den beiden Atomen.

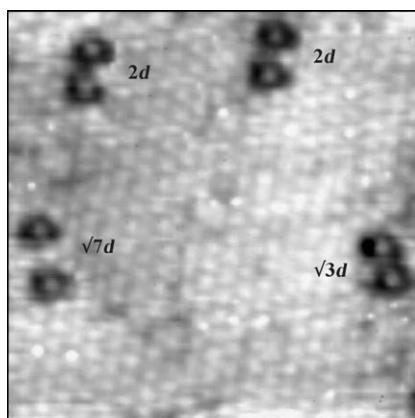


Abbildung 6. STM-Bild einer Pt(111)-Oberfläche (5.3×5.5 nm), nachdem sie bei 165 K einer niedrigen Konzentration an O_2 -Molekülen ausgesetzt worden war.^[15]

sind noch weitere Muster zu sehen, und zwar Paare heller Punkte sowie darumherum dunkle Ringe. Die Punkte kennzeichnen die Positionen von O-Atomen, die durch dissoziative Chemisorption gebildet wurden. Bei 120 K würde man nur chemisorbierte O_2 -Moleküle nachweisen können, doch bei 165 K reicht die thermische Energie zur Überwindung der Aktivierungsbarriere für die Dissoziation aus. Die dunklen Ringe um die hellen Flecken spiegeln die Modifizierung der lokalen elektronischen Struktur in der Nähe der chemisorbierten Spezies wider. Diese hat eine Wechselwirkung benachbarter Partikel über das elektronische System des Substrats zur Folge, die abstoßend ebenso wie anziehend sein kann.^[16] Bei einer Temperatur von 165 K sind die chemisorbierten O-Atome unbeweglich und bleiben an den Positionen,

an denen die Übertragung der Chemisorptionsenergie auf den Festkörper beendet war. Dafür wird eine gewisse Relaxationszeit benötigt, während der sich die beiden O-Atome voneinander weg bewegen. Aus diesem Grund halten sich zwei O-Atome nie an benachbarten Positionen auf, sondern haben üblicherweise einen Abstand von 0.5–0.8 nm. Berücksichtigt man die abgegebene Chemisorptionsenergie, erhält man als Schätzwert für die Lebensdauer dieser „heissen“ Adatome 3×10^{-13} s.

Ein genauerer Einblick in die Dynamik des Energieaustauschs zwischen Festkörper und chemisorbierter Spezies lässt sich mithilfe ultraschneller Lasertechniken (im Femtosekundenbereich) gewinnen, und dabei zeigte sich, dass bei Metallocberflächen das vollständige thermische Gleichgewicht zwischen allen Freiheitsgraden der chemisorbierten Spezies in der Regel nach etwa 10^{-12} s erreicht ist.^[17]

Die mittlere Aufenthaltsdauer eines chemisorbierten Teilchens an seiner augenblicklichen Adsorptionsposition ist durch $\tau = \tau_0 \exp(E_{\text{diff}}^*/kT)$ gegeben; darin ist E_{diff}^* die Aktivierungsenergie für die Diffusion an der Oberfläche zu einer benachbarten Position. (Diese Energie ist immer viel kleiner als die Adsorptionsenergie, weshalb die Adpartikel viele Sprünge ausführen, bevor sie schließlich in die Gasphase desorbieren.) In Abbildung 7a ist ein Schnappschuss einer

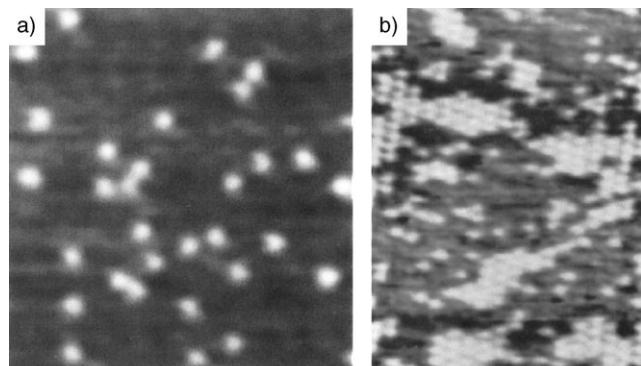


Abbildung 7. STM-Schnappschüsse von O-Atomen, die bei 300 K auf einer Ru(0001)-Oberfläche adsorbiert sind:^[18] a) sehr kleine Bedeckung, b) höhere Bedeckung. In den Hintergrundinformationen ist die Bewegung der O-Atome in Echtzeit in einem kurzen Film zu sehen.

mit einer geringen Konzentration an O-Atomen bedeckten Ru(0001)-Oberfläche bei 300 K wiedergegeben, der mit einem schnellen STM-Gerät aufgenommen wurde. Die O-Atome führen Sprünge ähnlich einer zweidimensionalen Brownschen Bewegung mit einem mittleren τ von etwa 6×10^{-2} s aus. Allerdings hängt τ aufgrund der oben erwähnten Wechselwirkungen vom Abstand benachbarter O-Atome ab und wird zu etwa 0.22 s, wenn die beiden O-Atome zwei Gitterkonstanten voneinander entfernt sind.^[19] Bei höheren Oberflächenkonzentrationen haben diese schwachen anziehenden Wechselwirkungen zur Folge, dass die adsorbierten Partikel nicht länger gleichmäßig und zufällig über die Oberfläche verteilt sind, sondern eine Trennung in zwei Phasen auftritt, wie in Abbildung 7b zu sehen ist: Eine zweidimensionale quasikristalline Phase liegt im Gleichgewicht mit einer quasigasförmigen Phase vor, und dabei laufen

wie in analogen Fest-Gas-Gleichgewichten kontinuierlich Keimbildung, Kondensation und Sublimation ab. Solche Beobachtungen machen außerdem deutlich, dass die Definition eines Oberflächendiffusionskoeffizienten für Adsorbate nur bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen sinnvoll ist, so lange eben, wie die adsorbierten Partikel als voneinander unabhängig betrachtet werden können.^[20]

Die Bildung geordneter Adsorbatphasen mit weitreichender Periodizität wie im Beispiel von Abbildung 7b ist relativ häufig und ermöglicht die Bestimmung der tatsächlichen Strukturparameter mit Beugungstechniken, vorzugsweise der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).^[12] Nun wollen wir zum ursprünglichen Problem, der Ammoniaksynthese, zurückkehren. Hier entstehen bei der dissoziativen Chemisorption von Stickstoff auf unterschiedlichen Fe-Einkristalloberflächen tatsächlich ebenfalls Strukturen, die sich von chemisorbierten N-Atomen ableiten. In Abbildung 8 ist als Beispiel die $c_2 \times 2$ -N-Phase auf der

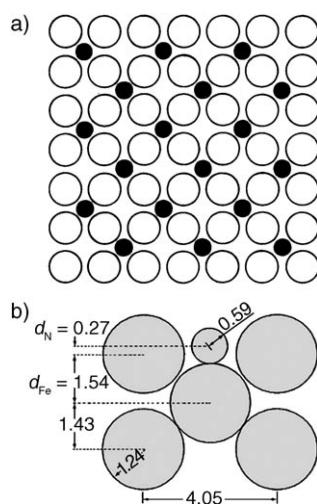


Abbildung 8. Auf einer Fe(100)-Oberfläche chemisorbierte N-Atome.^[21]
a) Aufsicht; b) Seitenansicht; die Abstände sind in Å angegeben (1 Å = 10 nm).

Fe(100)-Oberfläche gezeigt.^[21] Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess (= Haftkoeffizient) sehr niedrig, üblicherweise in der Größenordnung von 10^{-6} , was die Tatsache widerspiegelt, dass dieser Schritt in der Gesamtreaktion der Ammoniaksynthese der geschwindigkeitsbestimmende ist. In Abbildung 9 ist für drei unterschiedliche Fe-Einkristalloberflächen die Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration y (in relativen Einheiten) der chemisorbierten N-Atome vom Angebot an N_2 -Gas (d.h. der Zahl an Molekülen, die pro cm^2 und s auftreffen) bei 693 K gezeigt.^[22] Dabei wird ein ausgeprägter Einfluss der Oberflächenstruktur deutlich: Die am dichtesten gepackte (110)-Oberfläche ist am wenigsten aktiv, während der Haftkoeffizient bei der offenen (111)-Ebene am höchsten ist; und tatsächlich ist es diese Oberfläche, die für die Gesamtaktivität des industriell eingesetzten Katalysators verantwortlich ist.^[23] Als

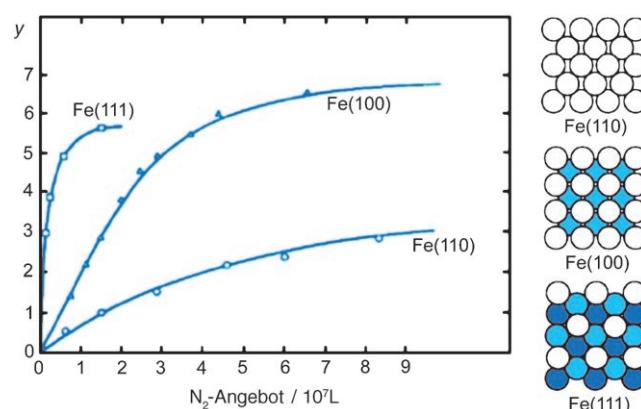


Abbildung 9. Abhängigkeit der relativen Bedeckung unterschiedlicher Fe-Einkristalloberflächen mit chemisorbierten N-Atomen bei 693 K (y) vom Angebot an gasförmigem N_2 ^[22] (1 L = 1.33×10^{-6} mbars als Angebot würde genügen, um eine vollständige Monoschicht zu bilden, wenn jedes auftreffende Molekül adsorbiert würde).

aktivitätssteigernd erwies sich der elektronische Promotor Kalium, der den intermediär gebildeten $N_{2,ad}$ -Komplex stabilisiert und so dessen Dissoziationswahrscheinlichkeit erhöht.^[24] Die Reihenfolge und Größenordnung, die für den Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der Art der Oberfläche für die dissoziative Stickstoffadsorption bei niedrigem Druck ermittelt wurden, entspricht der für die Ammoniakausbeute bei einem Druck von 20 bar.^[25] Damit ist auch belegt, dass es in diesem Fall keine „Drucklücke“ gibt.

Analog konnten alle weiteren Reaktionsritte der Ammoniaksynthese identifiziert und analysiert werden, sodass der Gesamtmechanismus und das Energiediagramm von Abbildung 10 abgeleitet werden konnten.^[26] In diesem Diagramm finden sich die allgemeinen Merkmale des schematischen Diagramms von Abbildung 1 wieder: Der vom Katalysator ermöglichte alternative Reaktionsweg über die Bildung intermediärer Chemisorptionskomplexe, zwischen denen die Energiebarrieren so niedrig sind, dass sie einfach mithilfe der verfügbaren thermischen Energie überwunden werden können, macht die reaktionsverhindernde hohe Energiebarriere für die Dissoziation der freien reagierenden Moleküle irrelevant.

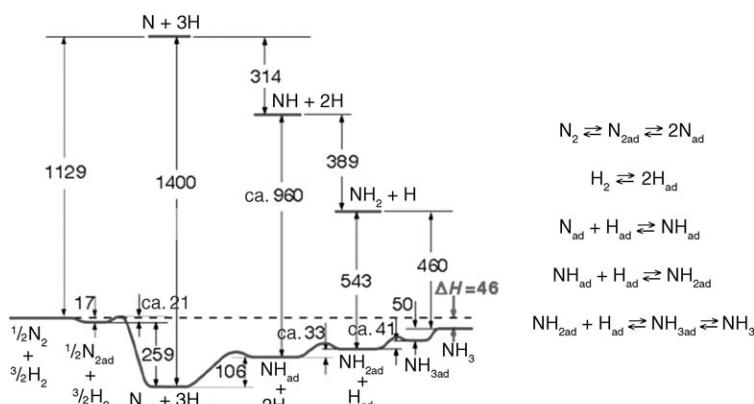


Abbildung 10. Mechanismus und Potentialenergiendiagramm der Ammoniaksynthese an Eisen.^[26] Die Energien sind in $kJ \cdot mol^{-1}$ angegeben.

Durch Kombination der Kinetikdaten der Teilschritte der Reaktion lässt sich die stationäre Ammoniakausbeute für vorgegebene externe Parameter berechnen. In Abbildung 11 ist die mithilfe des Kinetikmodells ermittelte Ammoniak-

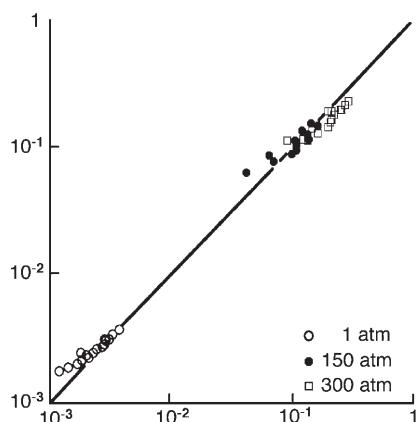


Abbildung 11. Mikrokinetik der katalytischen Ammoniaksynthese: Vergleich der auf der Basis des in Abbildung 10 vorgestellten Mechanismus berechneten Ausbeuten (y-Achse) mit experimentellen Daten aus Industrieanlagen (x-Achse).^[27]

ausbeute gegen die experimentelle Ausbeute in Industrieanlagen aufgetragen.^[27] Die Datenpunkte weichen kaum von der Ausgleichsgeraden ab, was die vollständige Übereinstimmung von Theorie und Experiment belegt. Dieser Befund wurde von anderen Forschungsgruppen bestätigt^[28] und ist ein Beweis dafür, dass in diesem Fall die „oberflächenwissenschaftliche“ Herangehensweise sogar die quantitative Beschreibung einer enorm wichtigen industriell durchgeführten Reaktion erlaubt.

3. Selbstorganisation und Komplexität: die Oxidation von Kohlenmonoxid

Eine sehr wichtige Anwendung der heterogenen Katalyse heutzutage ist der Schutz der Umwelt durch das Entfernen toxischer Substanzen aus Autoabgasen. Die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$, die einfachste dieser Reaktionen, ist in Abbildung 12 schematisch wiedergegeben. Die Abgase strömen durch den Katalysator, in dem die Moleküle mit den Oberflächen fein verteilter Metallpartikel aus der Platingruppe wechselwirken. Dabei werden die O_2 -Moleküle dissoziativ chemisorbiert, und die gebildeten O_{ad} -Spezies reagieren mit chemisorbierten CO-Molekülen zu CO_2 -Molekülen, die sofort in die Gasphase desorbieren.

Als Beispiel sind in Abbildung 13 die Strukturen wiedergegeben, die chemisorbierte O-Atome und CO-Moleküle auf einer Rh(111)-Oberfläche bilden.^[29]

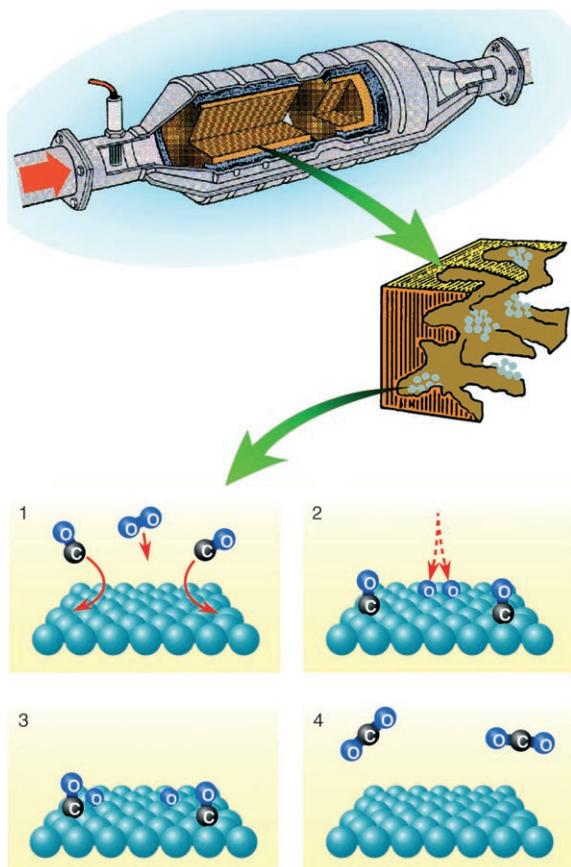


Abbildung 12. Schematische Darstellung eines Autoabgaskatalysators und des Mechanismus der Oxidation von CO.

Die CO-Moleküle sind über das C-Atom „on top“ an Rh-Atome gebunden (Abbildung 13a). Sie zeigen immer die Neigung, dicht gepackte Schichten zu bilden, letztlich sogar unter Besetzung unterschiedlicher Adsorptionsstellen.^[30] Die O-Atome dagegen besetzen dreifach koordinierte Stellen und bilden die relativ offenmaschige 2×2 -Struktur (Abbildung 13b). Da ein O_2 -Molekül ein Ensemble benachbarter Oberflächenatome ohne Fremd-Bindungspartner benötigt, um zu dissoziieren, wird die Dissoziation gehemmt, sobald die

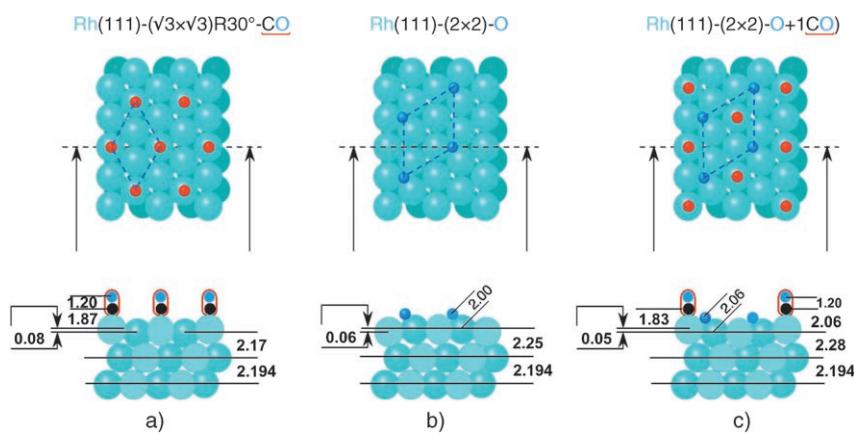


Abbildung 13. Strukturen von CO (a), O (b) und O + CO (c), jeweils chemisorbiert auf einer Rh(111)-Oberfläche. Alle Abstände sind in Å angegeben.^[29]

Belegung mit CO einen bestimmten kritischen Wert überschreitet. Die offene Struktur der O-Adschicht dagegen ermöglicht weiterhin die Adsorption von CO, was zu der in Abbildung 13c skizzierten gemischten Phase führt, in der sich die beiden Reaktanten nahe sind und einfach zu CO_2 abreagieren können. Die Oberfläche eines Katalysators, der dem konstanten Fluss einer $\text{O}_2 + \text{CO}$ -Mischung ausgesetzt ist, wird bald vollständig mit adsorbiertem CO bedeckt sein, wodurch die Sauerstoffadsorption und damit die Reaktion verhindert werden. Das Problem lässt sich nur dadurch lösen, dass eine Temperatur eingestellt wird, die ausreichend hoch ist (≥ 450 K), damit ein Teil des adsorbierten CO kontinuierlich desorbiert, sodass gasförmiges O_2 um diese freien Adsorptionsstellen konkurriert kann. (Das ist der Grund, warum der übliche Autoabgaskatalysator in der Kälte nicht funktioniert, sondern eine gewisse Mindestbetriebstemperatur benötigt.) Die Folge an Reaktionsschritten und das Energiediagramm dieser Reaktion sind Abbildung 14 zu entnehmen: Nach der

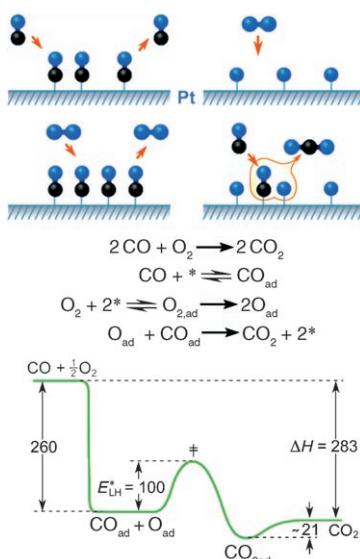


Abbildung 14. Mechanismus und Energiediagramm der katalytischen Oxidation von CO an Pt bei niedriger Bedeckung. Alle Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Chemisorption der Reaktanten können O_{ad} und CO_{ad} miteinander gemäß dem Langmuir-Hinshelwood(LH)-Mechanismus^[31] unter Überwindung einer Aktivierungsbarriere von 100 kJ mol^{-1} reagieren (bei stärkerer Bedeckung ist die Barriere nur etwa halb so hoch^[31]) – ein Ergebnis, das durch dichtefunktionaltheoretische Berechnungen bestätigt werden konnte.^[32]

Bei konstantem Reaktantenfluss wird die Produktbildungsgeschwindigkeit üblicherweise nur eine Funktion der externen Parameter Temperatur und Partialdrücke von O_2 und CO sein – allerdings gibt es unter bestimmten Bedingungen Ausnahmen von diesem Verhalten: Schon um 1970 beobachtete man im Laboratorium von Wicke bei Pt-Katalysatoren auf einem Trägermaterial manchmal zeitliche Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit.^[33] Solche Oszillationen lassen sich auch bei einer wohldefinierten Pt(110)-

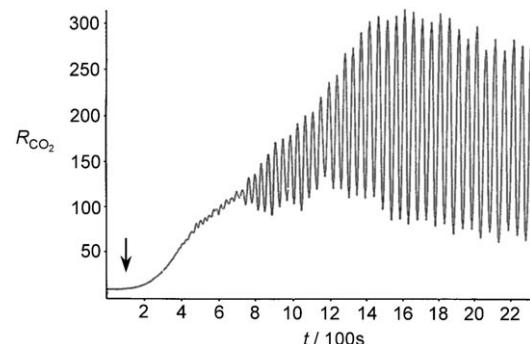


Abbildung 15. Einsetzen zeitlicher Oszillationen der Geschwindigkeit der CO_2 -Bildung auf einer Pt(110)-Oberfläche.^[34] $T = 470$ K, $p_{\text{CO}} = 3 \times 10^{-5}$ mbar.

Oberfläche nachweisen (Abbildung 15):^[34] Ab dem durch einen Pfeil gekennzeichneten Zeitpunkt wurde der O_2 -Druck rasch von 2.0 auf 2.7×10^{-4} mbar erhöht. Als Folge davon nahm die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst langsam zu und entwickelte danach periodische Variationen mit schließlich konstant hohen Amplituden.

Charakteristisch für dieses System ist, dass es sich weit vom Gleichgewicht entfernt befindet und sogenannte dissipative Strukturen entwickeln kann, wie sie detailliert von Prigogine (Nobelpreis 1977)^[35] und Haken^[36] im Zusammenhang mit der Synergetik untersucht worden sind. Ein besonders spektakuläres Beispiel für ein solches Verhalten aus dem Gebiet der Bevölkerungsdynamik zeigt Abbildung 16:^[37] die zeitliche Variation der Zahl an Hasen- und Luchsfellen, die bei der Hudson's Bay Company abgeliefert wurden. Die oszillierenden Populationszahlen beider Spezies sind – mit einer gewissen Phasenverschiebung – gekoppelt. Der Grund ist in diesem Fall offensichtlich: Wenn die Luchse genügend Nahrung (= Hasen) finden, nimmt ihre Zahl zu,

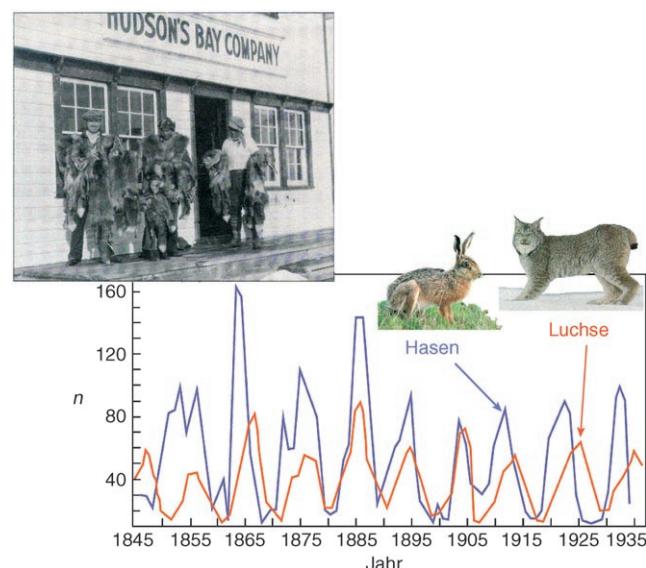


Abbildung 16. Zeitliche Variation der Zahl n (in Tausenden) an Hasen- und Luchsfellen, die bei der Hudson's Bay Company abgeliefert wurden.^[37]

während die der Hasen abnimmt, sobald ihre Geburtenrate die Verluste nicht mehr ausgleichen kann. Nimmt nun das Angebot an Hasen ab, fangen die Luchse an zu huntern, und ihre Zahl geht ebenfalls zurück, sodass sich die Hasenpopulation erholt kann. Die Variationen der Populationszahlen der beiden Spezies x und y können in der Sprache der chemischen Kinetik in Form zweier gekoppelter nichtlinearer (gewöhnlicher) Differentialgleichungen näherungsweise modelliert werden (Lotka-Volterra-Modell). Dies ist in Abbildung 17 zusammen mit der Lösung des Gleichungssystems für geeignete Parameter α und β gezeigt. Das Verhalten dieser mathematischen Lösung ist qualitativ identisch mit dem der Daten von Abbildung 16.

$$\frac{dx}{dt} = \alpha_1 x - \alpha_2 xy, \quad \frac{dy}{dt} = \beta_1 xy - \beta_2 y$$

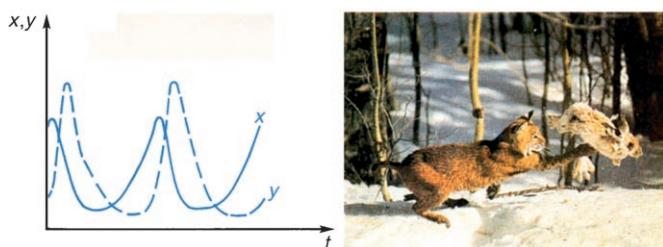


Abbildung 17. Das Lotka-Volterra-Modell zur Beschreibung der Beobachtung von Abbildung 16.

Die mathematische Beschreibung dieser Effekte erfolgt mithilfe nichtlinearer Differentialgleichungen, und deshalb wird dieses Gebiet auch nichtlineare Dynamik genannt.

Was die Geschwindigkeitsoszillationen bei der Oxidation von CO auf Pt(110) betrifft, so ist diese Situation etwas komplizierter. Der Grund muss hier vorrangig in der Struktur der Pt(110)-Oberfläche und ihrer Umwandlung unter dem Einfluss von Adsorbaten gesucht werden. Wie schon Langmuir feststellte:^[38] „*The atoms in the surface of a crystal must tend to arrange themselves so that the total energy will be a minimum. In general, this will involve a shifting of the positions of the atoms with respect to each other.*“

Eine solche Oberflächenrekonstruktion tritt bei der sauberen Pt(110)-Oberfläche auf.^[39] Anstelle der Begrenzung durch die entsprechende Kristallebene des Volumens (Abbildung 18 b: 1×1-Struktur) fehlt an der Oberfläche jede

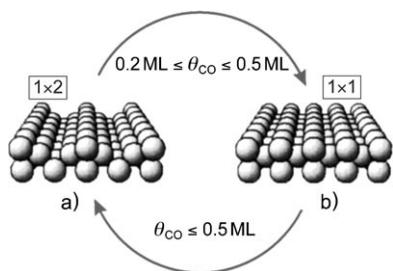


Abbildung 18. Strukturen der Pt(110)-Oberfläche:^[39] a) die 1×2-Struktur der sauberen Oberfläche, b) die in Gegenwart von CO begünstigte 1×1-Struktur, wie sie auch im Kristallinnern vorliegt.

zweite Reihe entlang der [110]-Richtung, was zu einer 1×2-Struktur führt (Abbildung 18a). Dadurch werden kleine Facetten mit (111)-Orientierung freigelegt, was die Energie gegenüber der der 1×1-Phase erniedrigt. Die beiden Phasen unterscheiden sich auch in ihren Adsorptionseigenschaften: Die Adsorptionsenergie für die Chemisorption von CO ist bei der 1×1-Phase höher als bei der 1×2-Phase, sodass lokale Umwandlungen 1×2→1×1 stattfinden, sobald die CO-Bedeckung θ mehr als 0.2 Monoschichten (ML) beträgt.^[40] Zugleich ist der Haftkoeffizient für die dissoziative Bedeckung mit Sauerstoff bei der 1×1-Phase etwa 50% größer als bei der 1×2-Phase.^[41] Damit lässt sich das Auftreten der zeitlichen Geschwindigkeitsoszillationen folgendermaßen erklären: Wird eine saubere Pt(110)-Oberfläche (1×2) einer geeigneten Mischung aus CO und O₂ ausgesetzt, reicht die Adsorption von CO aus, um lokale 1×2→1×1-Umwandlungen auszulösen. Auf den so geschaffenen 1×1-Bereichen ist der Sauerstoffhaftkoeffizient höher, sodass sich dort eine höhere Bedeckung mit O aufbaut, was zu einer Zunahme der CO₂-Produktion führt. Dadurch wird das im Überschuss vorhandene CO verbraucht, sodass die Oberflächenstruktur wieder von einer 1×1- in eine 1×2-Phase übergeht und ein Zyklus abgeschlossen ist. Für die mathematische Modellierung sind in diesem Fall drei Variablen erforderlich: die Bedeckung mit O, die Bedeckung mit CO und der Anteil an 1×1-Phase an der Oberflächenstruktur. Die Lösung der resultierenden drei gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen für geeignete gewählte Parameter ist Abbildung 19 zu entnehmen; sie reproduziert die experimentellen Befunde.^[42]

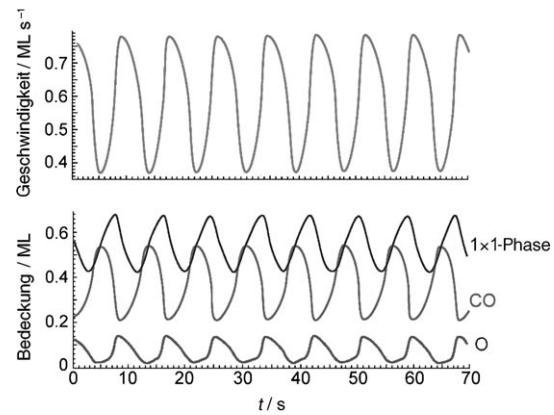


Abbildung 19. Theoretische Beschreibung der oszillierenden Kinetik bei der Oxidation von CO auf einer Pt(110)-Oberfläche.^[42] $T = 540$ K, $p_{O_2} = 6.7 \times 10^{-5}$ mbar, $p_{CO} = 3 \times 10^{-5}$ mbar.

Doch damit ist die Geschichte noch nicht zu Ende: Wenn die Elemente eines ausgedehnten Systems insgesamt zeitliche Oszillationen zeigen, braucht es eine Art lateraler Kopplung zwischen ihnen, um eine Synchronisation zu erreichen. Aus diesen Überlegungen folgt, dass die Zustandsvariablen (d. h. die Oberflächenkonzentrationen x_i der Adsorbate) im Allgemeinen nicht nur eine Funktion der Zeit t , sondern auch der Raumkoordinaten r_i sind. In Abbildung 20 sind die Faktoren zusammengefasst, die die laterale Kopplung unterschiedlicher Oberflächenregionen ermöglichen. Bei ausrei-

Laterale Variation der Zustandsvariablen (Oberflächenkonzentrationen) x_i

Kopplung zwischen Oberflächenbereichen durch

- Diffusion
- Wärmeleitung
- Änderung von Partialdrücken
- elektrische Felder

$$\text{Reaktions-Diffusions-Systeme: } \frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_j, p_k) + D_i \nabla^2 x_i$$

Abbildung 20. Raumzeitliche Selbstorganisation in offenen Systemen, die sich weit entfernt vom Gleichgewicht befinden.

chend niedriger Wärmekapazität des Katalysators werden Stellen, deren Oberflächenkonzentrationen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten begünstigen, wegen der Exothermie der Gesamtreaktion auch eine höhere lokale Temperatur erreichen, und dann wird die Wärmeleitung über die Katalysatoroberfläche für die Kopplung der einzelnen Bereiche sorgen. Diese Situation ist typisch für eine oszillierende Kinetik bei Trägerkatalysatoren unter Hochdruckbedingungen,^[43] wurde jedoch auch detailliert an einer sehr dünnen (ca. 200 nm) Pt(110)-Einkristallfolie untersucht; in diesem Fall verursachte eine periodische Variation der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechende Temperaturänderungen. Diese hatten eine variierte thermische Ausdehnung und damit Verformung zur Folge, was als „Herzschlag des Katalysators“ bezeichnet wurde.^[44]

Unter isothermen Bedingungen und bei niedrigem Druck bewirken lokale Unterschiede in den Oberflächenkonzentrationen eine Diffusion der Adsorbate innerhalb der Oberfläche; für die mathematische Beschreibung werden nun Reaktions-Diffusions-Gleichungen benötigt, d.h. ein Satz gekoppelter nichtlinearer partieller Differentialgleichungen, die die Kinetik mit der Diffusion der adsorbierten Spezies verknüpfen (siehe Abbildung 20). Die Längenskala der daraus resultierenden raumzeitlichen Konzentrationsmuster wird nicht länger durch atomare Dimensionen bestimmt, sondern durch die sogenannte Diffusionslänge, die in unserem Fall einige 10 μm beträgt.^[45] Diese Muster wurden mit Hilfe der Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) abgebildet:^[46] Adsorbierte O- und CO-Spezies unterscheiden sich in den elektrischen Dipolmomenten, was unterschiedliche Änderungen der Austrittsarbeit und damit unterschiedliche Intensitäten der photoemittierten Elektronen zur Folge hat. Dunkle Bereiche in den Bildern stammen von im Wesentlichen mit O bedeckten Flächen, helle von mit CO bedeckten. In Abbildung 21 sind – für die angegebenen konstanten externen Parameter Temperatur und Partialdrücke – vor einem periodisch zwischen hell (= CO-bedeckt) und dunkel (= O-bedeckt) wechselnden Hintergrund sogenannte Zielscheibenmuster zu sehen, konzentrische elliptische Strukturen, die sich bevorzugt entlang der [110]-Richtung auf der Pt(110)-Oberfläche ausbreiten (hier ist die CO-Diffusion schneller als entlang der [001]-Richtung).^[47]

Bei anderen Werten der externen Parameter entwickeln sich typische Spiralwellen (Abbildung 22), die sich mit einer Frontgeschwindigkeit von einigen $\mu\text{m s}^{-1}$ ausbreiten. Im Zentrum einer Spirale befindet sich oft ein Oberflächenbereich mit höherer Defektdichte, und das ist auch der Grund

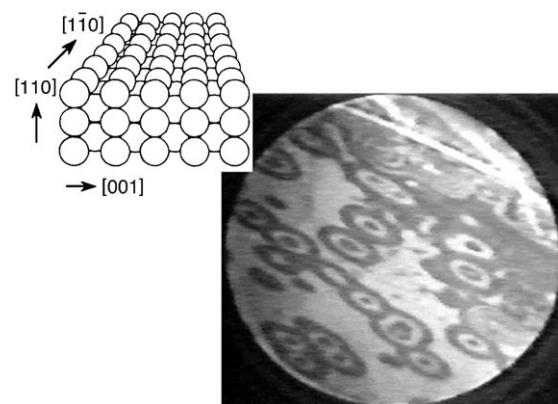


Abbildung 21. Mit PEEM abgebildete Zielscheibenmuster bei der katalytischen Oxidation von CO auf einer Pt(110)-Oberfläche.^[47] $T=427\text{ K}$, $p_{\text{O}_2}=3.2\times 10^{-4}\text{ mbar}$, $p_{\text{CO}}=3\times 10^{-5}\text{ mbar}$. Der Durchmesser des Bildes ist 500 μm . In den Hintergrundinformationen ist eine Echtzeit-Filmaufnahme der Musteränderungen zu sehen.

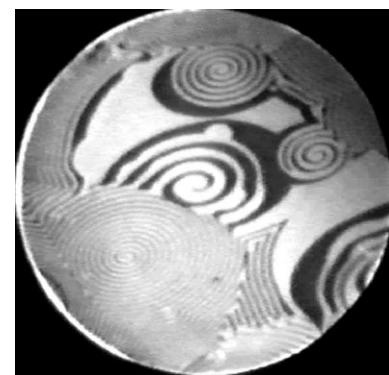


Abbildung 22. PEEM-Aufnahme von Spiralwellen, die sich bei der katalytischen Oxidation von CO auf einer Pt(110)-Oberfläche bilden.^[48] $T=448\text{ K}$, $p_{\text{O}_2}=4\times 10^{-4}\text{ mbar}$, $p_{\text{CO}}=4.3\times 10^{-5}\text{ mbar}$. Der Durchmesser des Bildes ist 500 μm . In den Hintergrundinformationen ist eine Echtzeit-Filmaufnahme der Musteränderungen zu sehen.

dafür, dass sich die Wellenlängen der Spiralwellen etwas unterscheiden.^[48]

Da der Mechanismus dieser Reaktion und alle ihre Parameter experimentell bestimmt wurden, können die Daten auch verwendet werden, um die Muster durch numerische Lösung der zugrundeliegenden Differentialgleichungen zu simulieren. Dies ist in Abbildung 23 für die Entwicklung von Spiralwellen gezeigt.^[49] Bei geringfügig veränderten Parametern resultieren nicht länger reguläre Spiralen, sondern sie brechen auf in Spiralturbulenzen oder raumzeitliches Chaos (Abbildung 24). Eine experimentelle Bestätigung einer derartigen Situation bietet Abbildung 25.

Wir sind damit bei einem System angelangt, das im Prinzip sehr einfach ist (eine chemische Reaktion zwischen zwei zweiatomigen Molekülen auf einer wohldefinierten Einkristalloberfläche bei konstanten externen Parametern, von der man alle Einzelschritte kennt) und dennoch ein ziemlich komplexes Verhalten an den Tag legt. Solche Effekte werden im Allgemeinen für offene Systeme weit entfernt vom Gleichgewicht erwartet und sollten daher auch die Vorgänge

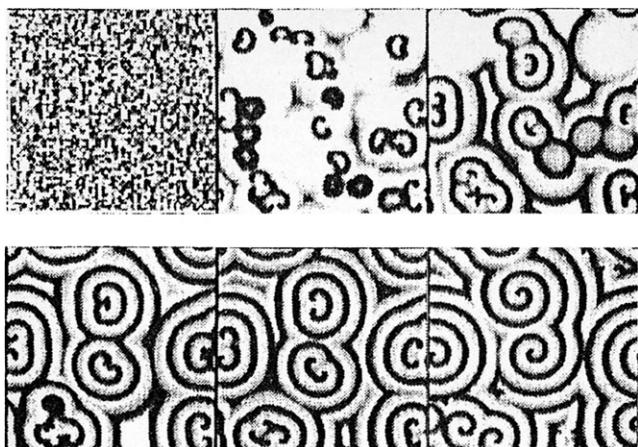


Abbildung 23. Computersimulation der Entwicklung von Spiralwellen bei der katalytischen Oxidation von CO.^[49]

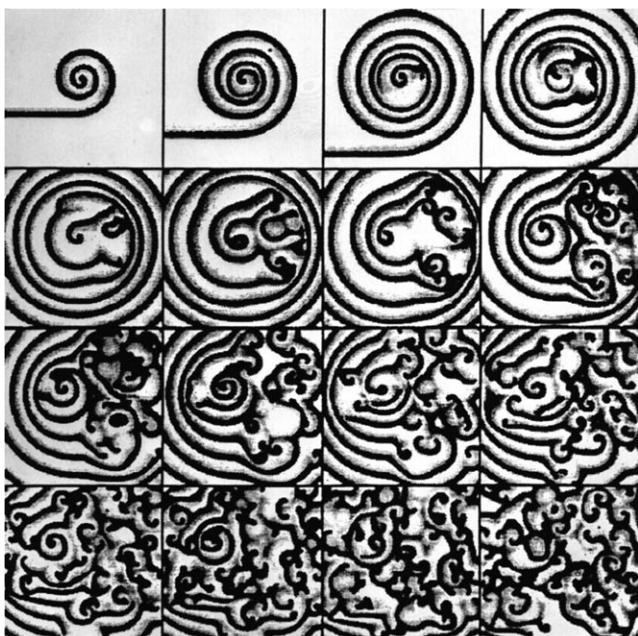


Abbildung 24. Computersimulation des Aufbrechens von Spiralwellen in chemische Turbulenzen.

in der Natur charakterisieren. Unser System könnte daher als ziemlich einfaches Modell für die Untersuchung dieser Art von Phänomenen dienen. Man könnte beispielsweise an einer Beeinflussung der Musterbildung durch Änderung eines Kontrollparameters interessiert sein. Eine solche Änderung lässt sich zum Beispiel lokal durch das Erhitzen eines kleinen Oberflächenbereichs mithilfe von Laserlicht erreichen^[50] oder global mithilfe eines Rückkopplungsmechanismus, bei dem die momentane Reaktionsgeschwindigkeit (oder die integrierte Bedeckung mit einer der Oberflächenspezies) verwendet wird, um den Fluss eines der reagierenden Gase zu steuern.^[51] Mehrere Muster, die auf diese Art ausgehend von einem turbulenten Zustand durch unterschiedlich starke und verzögerte Rückkopplung erzeugt wurden, sind in Abbildung 26 abgebildet. Diese Muster erinnern an ähnliche in der Natur zu findende (Abbildung 27), aber auch an die Vision



Abbildung 25. PEEM-Aufnahme einer Pt(110)-Oberfläche im Zustand chemischer Turbulenz. $T = 548\text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}\text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 1.2 \times 10^{-4}\text{ mbar}$. Der Bildausschnitt entspricht $360 \times 360\text{ }\mu\text{m}$. In den Hintergrundinformationen ist eine Echtzeit-Filmaufnahme der Musteränderungen zu sehen.

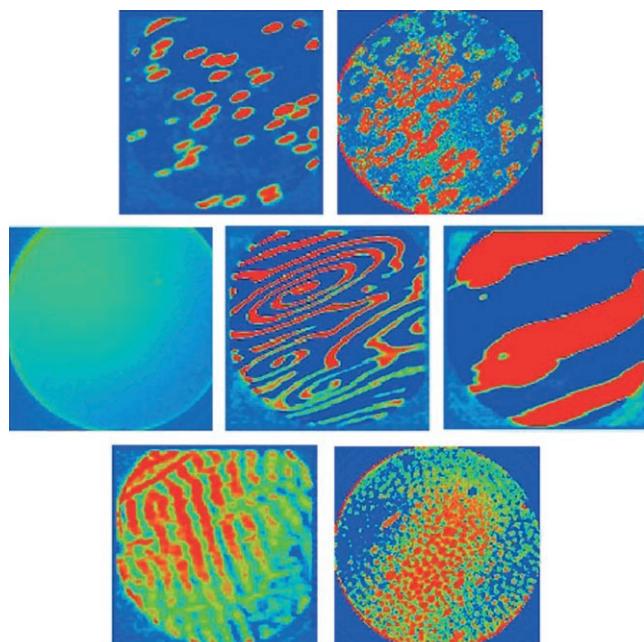


Abbildung 26. Umwandlung von Spiralturbulenzen in eine Reihe anderer Muster mithilfe eines Rückkopplungsmechanismus, wenn unterschiedlich starke und verzögerte Rückkopplung eingesetzt wird. Einzelheiten sind in Lit. [51] zu finden.

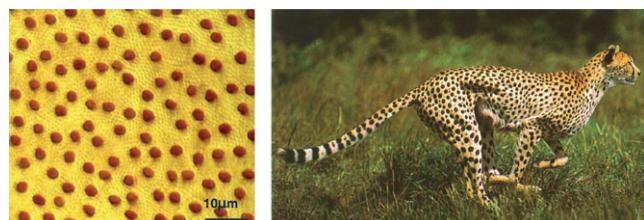


Abbildung 27. In der Natur auftretende Musterbildungen: die Struktur der Retina (links) und das Fell eines Leoparden (rechts).

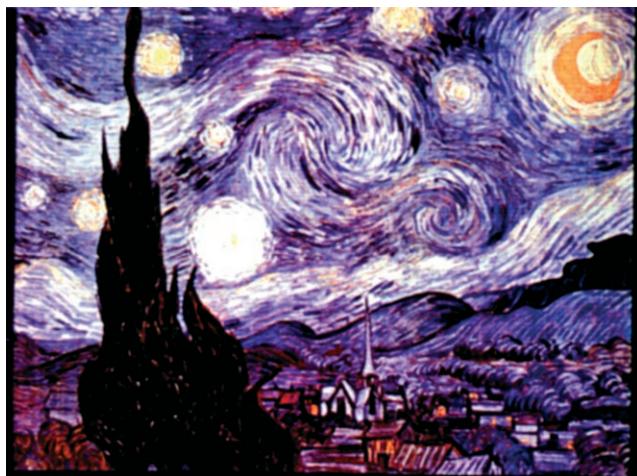


Abbildung 28. Das Gemälde *Sternennacht* von Vincent van Gogh.

von Vincent van Gogh von unserer Welt in seinem Gemälde *Sternennacht* (Abbildung 28).

4. Schlussbemerkungen

Bei dem hier vorliegenden Text handelt es sich nicht um einen Übersichtsartikel, sondern um eine kurze Zusammenfassung eines Teils meiner Forschung, die Anlass für die Verleihung des Nobelpreises war, für ein breiteres Publikum. An dem ständigen Versuch zu verstehen, wie chemische Reaktionen auf festen Oberflächen ablaufen, waren zahlreiche Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen beteiligt. Ohne deren Anstrengungen hätten die vorgestellten Ergebnisse nicht erzielt werden können, und deshalb bin ich ihnen allen von ganzem Herzen dankbar. Ihre Namen und eine vollständige Bibliographie unserer Arbeiten bis einschließlich 2004 sind in einem Sonderheft des *Journal of Physical Chemistry B*^[52] zu finden.

Eingegangen am 30. Januar 2008

Online veröffentlicht am 19. März 2008

Übersetzt von Dr. Elisabeth Weber, Weinheim

- [1] *Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner (1810–1830)* (Hrsg.: J. Schiff), **1994**, S. 78; ursprünglich veröffentlicht in: J. W. Döbereiner, *Schweigg. J.* **1823**, 39, 1.
- [2] J. J. Berzelius, *Jber. Chem.* **1835**, 15, 237 (am 31. März 1835 bei der Akademie eingereicht).
- [3] G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 1207.
- [4] W. Ostwald, *Phys. Z.* **1902**, 3, 313; W. Ostwald, *Ann. Naturphil.* **1910**, 9, 1.
- [5] W. Crookes, Rep. of the 68th meeting of the British Association for the Advancement of Science, Bristol, 1898, John Murray, London, **1898**, S. 3; zitiert nach: S. A. Topham, *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 7 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1955**, S. 1.
- [6] F. Haber, *Z. Elektrochem.* **1910**, 16, 244; F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem.* **1913**, 19, 53.
- [7] W. Appl, *Ammonia*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [8] A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniak-Synthese*, Verlag Chemie, Weinheim, **1957**.
- [9] P. H. Emmett in *The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: R. I. Jaffee, E. Drauglis), Plenum, New York, **1975**, S. 3.
- [10] G. Ertl, D. Prigge, R. Schlögl, D. Weiss, *J. Catal.* **1983**, 79, 359.
- [11] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 607.
- [12] a) G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**; b) D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**; c) J. C. Vickerman, *Surface Analysis: The Principal Techniques*, Wiley, New York, **1997**; d) K. W. Kolasinski, *Surface Science. Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Wiley, New York, **2002**.
- [13] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **1932**, 28, 333.
- [14] a) G. Ertl, *Adv. Catal.* **2000**, 45, 1; b) A. C. Luntz in *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces* (Hrsg.: A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, J. K. Nørskov), Elsevier, Dordrecht, **2008**, S. 143.
- [15] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 123.
- [16] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol.* **1977**, 14, 435.
- [17] a) S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, C. Hess, M. Wolf, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 9888; b) M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl, *Science* **1999**, 285, 1042.
- [18] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1997**, 394, 159.
- [19] S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3839.
- [20] T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 795.
- [21] R. Imbihl, R. J. Behm, G. Ertl, W. Moritz, *Surf. Sci.* **1982**, 123, 129.
- [22] F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *J. Catal.* **1977**, 49, 18; F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *J. Catal.* **1977**, 50, 519.
- [23] a) G. Ertl in *Encyclopedia of Catalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: J. T. Hervath, E. Iglesia, M. T. Klein, J. A. Lercher, A. J. Russell, G. I. Stiefel), Wiley, New York, **2003**, S. 329; b) R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Kap. 12.1.
- [24] G. Ertl, M. Weiss, S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 60, 391.
- [25] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1982**, 74, 129.
- [26] G. Ertl, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, 21, 201.
- [27] P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2502; P. Stoltze, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **1988**, 110, 1.
- [28] a) M. Bowker, I. B. Parker, K. C. Waugh, *Appl. Catal.* **1985**, 14, 101; b) J. A. Dumesic, A. A. Trevino, *J. Catal.* **1989**, 116, 119; c) *Topics in Catalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Topsoe, M. Boudart, J. K. Topsoe), Springer, Heidelberg, **1994**.
- [29] S. Schwegmann, H. Over, V. De Renzi, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1997**, 375, 91.
- [30] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Varis, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3309.
- [31] a) C. N. Hinshelwood (Nobelpreis 1956), *The Kinetics of Chemical Change*, Clarendon Press, Oxford, **1940**; b) J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli, G. Ertl, *Science* **1997**, 278, 1931.
- [32] T. Kuri, P. Hu, T. Deutsch, P. L. Silvestrelli, J. Hutter, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 650.
- [33] a) P. Hugo, *Ber. Bunsen-Ges.* **1970**, 74, 121; b) H. Beusch, D. Fieguth, E. Wicke, *Chem. Ing. Tech.* **1972**, 15, 445.
- [34] M. Eiswirth, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1986**, 177, 90.
- [35] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*, Wiley, New York, **1977**.
- [36] a) H. Haken, *Synergetics, an Introduction*, Springer, Heidelberg, **1977**; b) A. S. Mikhailov, *Foundations of Synergetics*, Vol. I und II, Springer, Heidelberg, **1991**.

- [37] D. A. McLulich, *Variations in the Number of Varying Hare*, University of Toronto Press, Toronto, **1937** (Lit. [36a] entnommen).
- [38] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 1221.
- [39] a) S. R. Bare, P. Hoffmann, D. A. King, *Surf. Sci.* **1984**, *144*, 347; b) T. E. Jackman, J. A. Davies, D. P. Jackson, W. N. Unertl, P. R. Norton, *Surf. Sci.* **1982**, *120*, 389.
- [40] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1086.
- [41] N. Freyer, M. Kiskinova, D. Pirug, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* **1986**, *166*, 206.
- [42] K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9161.
- [43] M. M. Slinko, N. Jaeger, *Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems*, Elsevier, Dordrecht, **1994**.
- [44] F. Cirak, J. E. Cisternas, A. M. Cuitino, G. Ertl, P. Holmes, Y. Kevrekidis, M. Oritz, H. H. Rotermund, M. Schunack, J. Wolff, *Science* **2003**, *300*, 1932.
- [45] a) G. Ertl, *Science* **1991**, *254*, 1750; b) R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 697.
- [46] W. Engel, M. Kordes, H. H. Rotermund, S. Kubala, A. von Oertzen, *Ultramicroscopy* **1991**, *9*, 6162.
- [47] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3013.
- [48] S. Nettlesheim, A. von Oertzen, H. H. Rotermund, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9977.
- [49] M. Bär, N. Gottschalk, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1202.
- [50] J. Wolff, A. G. Papathanasiou, Y. Kevrekidis, H. H. Rotermund, G. Ertl, *Science* **2001**, *294*, 134.
- [51] M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. von Oertzen, A. S. Mikhailov, H. H. Rotermund, G. Ertl, *Science* **2001**, *292*, 1357.
- [52] Sonderheft: *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14183–14788.