

Der Nobelpreis für Chemie 2007

Dem diesjährigen Chemiepreisträger GERHARD ERTL ist es gelungen, den Ablauf mehrerer wichtiger chemischer Reaktionen auf Oberflächen im Detail zu beschreiben, er hat damit die Grundlagen für die moderne Oberflächenchemie geschaffen. Er erhält den Preis, weil er aufgezeigt hat, wie man zuverlässige Ergebnisse auf diesem Forschungsgebiet erhält.

Vom Kunstdünger zur Abgasreinigung

Chemiker werden landläufig als Personen beschrieben, die mit einem Reagenzglas in der Hand in einem Labor stehen. Das Reagenzglas enthält eine Reihe von chemischen Stoffen, die vermischt werden, und das Ergebnis ist eine Lösung mit, sagen wir mal, einer völlig neuen Farbe. Natürlich ist dies Chemie. Doch um chemische Reaktionen zu verstehen, ist häufig viel mehr erforderlich, viele der wichtigsten Reaktionen erfolgen nicht einmal in einer Lösung, sondern in einem völlig anderen Zustand. Ein besonderer Zweig der Chemie befasst sich mit Reaktionen auf festen Oberflächen, und da wäre das Reagenzglas überhaupt nicht angebracht. Stattdessen ist ein Zugang zu modernster technischer Ausstattung wie Vakuumkammer, Elektronenmikroskop und Reinraum, kombiniert mit einer gut entwickelten und genauen Methodik gefragt.

Es ist folglich weder einfach noch billig, das Verhalten von Molekülen und Atomen auf festen Oberflächen sinnvoll zu studieren. Weshalb soll man sich dann überhaupt darauf einlassen? Weil Oberflächenreaktionen einen so wichtigen Teil der chemischen Industrie wie auch vieler natürlicher Systeme darstellen. Mit Hilfe der Oberflächenchemie lassen sich so unterschiedliche Vorgänge wie das Rosten von Eisen, die Herstellung von Kunstdünger, das Funktionieren eines Katalysators im Auto sowie der Abbau der Ozonschicht (durch Reaktionen auf der Oberfläche kleiner Eiskristalle in der Stratosphäre) erklären. Mit dem Wissen über chemische Reaktionen auf festen Oberflächen können wir auch effizienter erneuerbare Treibstoffe herstellen und neues Halbleitermaterial für die Elektronikindustrie erschließen.



Oberflächenchemische Reaktionen sind für viele Verfahren wichtig, die eine große Bedeutung für die heutige Gesellschaft haben:

- Bei der Katalysatorreinigung oxidiert Kohlenmonoxid auf Platin,
- Fluorkohlenwasserstoffe beispielsweise von Kühlanlagen bauen die Ozonschicht durch Reaktionen an der Oberfläche kleiner Eiskristalle ab,
- Rost entsteht, wenn eine Eisenoberfläche von Sauerstoff angegriffen wird,
- die Elektronikindustrie bedient sich der Oberflächenchemie zur Herstellung von Halbleitermaterial für ihre Komponenten,
- Kunstdünger enthält Ammoniak, der sich durch die Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff auf einer Eisenoberfläche bildet.

Eine moderne Oberflächenchemie entsteht

Die Wissenschaft über diese Art von Oberflächenchemie entstand in den 1960er Jahren in Folge der insbesondere in der Halbleiterindustrie entwickelten neuen Vakuumtechniken. Der diesjährige Nobelpreisträger in Chemie, Gerhard Ertl, war einer der ersten, der das Potential der neuen Techniken erkannte. Er erhält den Nobelpreis, weil er die methodischen Grundlagen für ein völlig neues Forschungsgebiet entwickelt hat. Die große Zuverlässigkeit der Arbeit Ertls basiert auf einer einzigartigen Fähigkeit, diese Problematik in Verbindung mit großer Genauigkeit darzustellen. Ausdauernd und systematisch hat er nach der besten experimentellen Technik gesucht, um auf jede einzelne Frage eine Antwort zu erhalten.

Gerade weil Oberflächen chemisch so aktiv sind, ist es für das Studium einer speziellen Reaktion schwierig, eine ausreichende Reinheit zu erhalten. Und dies stellt unter anderem Anforderungen an Genauigkeit, verbunden mit modernen Systemen für das Hochvakuum. Normalerweise wird eine Oberfläche in der Luft sofort von Molekülen der in der Luft vorhandenen Gase bedeckt. Eine Vielzahl verschiedener Reaktionen findet statt und die Wahrnehmung der gerade gewünschten Reaktion wird schwierig. Ertls einzigartige Arbeit bestand darin, dass er ständig die verschiedenen verfügbaren experimentellen Techniken zu nutzen verstand und, wann immer sich die Möglichkeit bot, neue Techniken in seine Palette aufnahm – dies alles, um ein möglichst komplettes Bild der von ihm für das Studium ausgewählten Reaktion zu erhalten. Damit hat er neben den über die von ihm untersuchten spezifischen Reaktionen erworbenen Kenntnissen vor allem eine Methodik aufgebaut, die auch anderen Forschern, die völlig andere Oberflächenreaktionen studierten, zu Gute kam.

Gerhard Ertl begann sich zunächst für das Verhalten von Wasserstoff auf verschiedenen Metallen zu interessieren. Wasserstoffgas kann in einer der Elektroden einer elektrochemischen Sonnenzelle hergestellt und dann in einer umgekehrten Reaktion zur Erzeugung von Elektrizität in einer Brennstoffzelle verwendet werden, nur um einige Bereiche zu nennen, wo das Verhalten von Wasserstoff auf Metalloberflächen eine praktische Bedeutung hat. Es gibt viele weitere Beispiele. Die Katalyse ist, wie wir bald erfahren werden, ein weiterer Bereich, bei dem diese Kenntnisse eine große Rolle spielen.

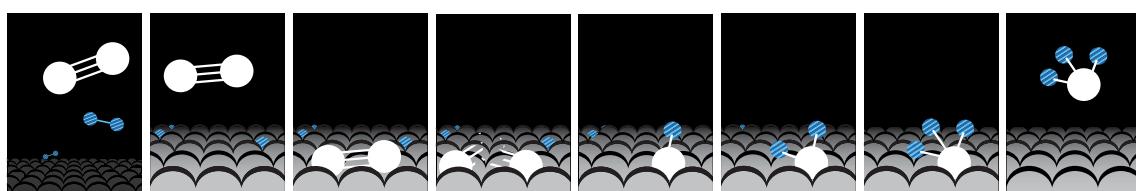
Stickstoff wird zu Kunstdünger

Die nächste von Ertl für ein detailliertes Studium ausgewählte Reaktion war das Haber-Bosch-Verfahren, das zur Herstellung von Kunstdünger mittels Entnahme von Luftstickstoff verwendet wird. Diese Reaktion hat eine erhebliche finanzielle Bedeutung, da gerade der Stickstoffzugang häufig für das Wachstum begrenzend ist – Blitzschläge und Aktivitäten mancher spezieller Erdbakterien in Wurzelknollen von Leguminosen gehören zu den wenigen natürlichen Mechanismen, die zur Bindung von Stickstoff verfügbar sind. Für die Erfindung der Synthese erhielt Fritz Haber 1918 den Nobelpreis in Chemie. Ertls Beitrag in diesem Fall ist eine Detailkenntnis über den Ablauf dieses Verfahrens. Doch soll seine Arbeit mit dem Haber-Bosch-Verfahren hier vor allem als ein Beispiel der systematischen experimentellen Methodik angesehen werden, mit der Ertls Arbeit in der Oberflächenchemie Schule gemacht hat.

Im Haber-Bosch-Verfahren reagiert der in der normalen Luft vorhandene Stickstoff mit dem Element Wasserstoff und bildet Ammoniak. Dies ist der erste und schwierigste Schritt bei der Herstellung von Düngemittel. Zur Reaktion wird ein Katalysator benötigt, der den Ver-

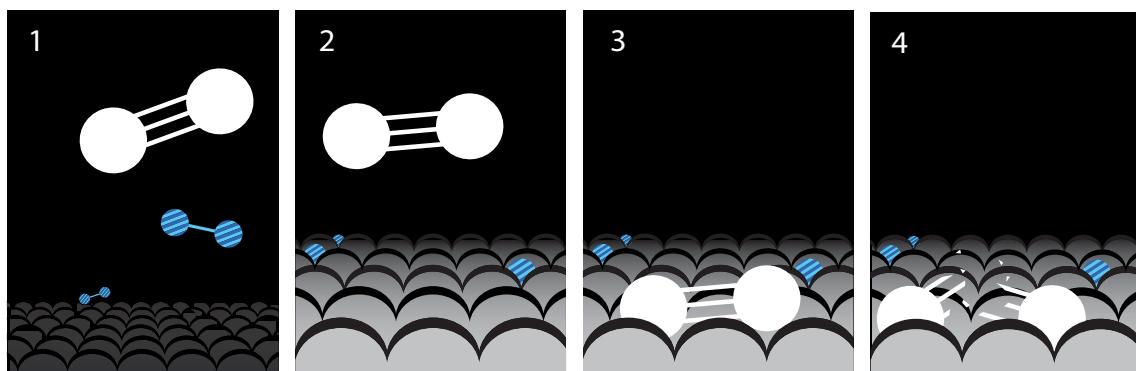
lauf in Gang bringt, ohne sich selbst direkt an der Reaktion zu beteiligen. Und hier kommt die Oberflächenchemie ins Bild. Der normalerweise im Haber-Bosch-Verfahren verwendete Katalysator ist nämlich fein verteiltes Eisen, und die entscheidende Reaktion erfolgt mit der Oberfläche des Eisenkorns als „Stütze“. Sowohl Wasserstoff als auch Stickstoff haften auf der Eisenoberfläche und reagieren so leichter miteinander. Dies war lange bekannt, bevor sich Ertl der Problematik annahm. Niemand wusste jedoch, wie die Reaktion im Detail aussah. Eine wichtige Frage bei der Verbesserung des Verfahrens ist beispielsweise, welcher Schritt in der Reaktion am langsamsten ist. Wenn die Reaktion als Ganzes besser ablaufen soll, muss man sich nämlich auf die Beschleunigung dieser Schritts konzentrieren – ähnlich dem Autoverkehr in einer Stadt, wo sich der Verkehrsstaub eines ganzen Stadtteils mit einer langsamen Ampelschaltung erklären lassen kann.

Das Haber-Bosch-Verfahren Schritt für Schritt



Im Haber-Bosch-Verfahren reagiert Stickstoff (weiß) auf einer Eisenoberfläche mit Wasserstoff (gestreift) und bildet Ammoniakmoleküle, die sich von der Eisenoberfläche lösen. Detailkenntnisse darüber, wie auf diese Weise die Entnahme des Luftstickstoffs erfolgt, sind wichtig für die effiziente Herstellung von Kunstdünger.

Zur Untersuchung des Haber-Bosch-Verfahrens bediente sich Ertl eines idealisierten Systems; eine reine und gleichmäßige Eisenoberfläche platziert in einer Vakuumkammer, in die er geringe, gut kontrollierte Mengen der zur Reaktion gehörenden Gase hineinpumpen konnte. Wenn Stickstoff auf die Eisenoberfläche trifft, bleibt er in Form eines aus zwei Stickstoffatomen bestehenden Moleküls (1–3) haften. Die Verbindung der zwei Stickstoffatome gehört zu den stärksten in der Chemie. Wenn die Moleküle dann auf der Oberfläche haften, können sich die zwei Stickstoffatome jedoch von einander lösen und stattdessen zu Eisen verbinden, selbst wenn dies eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt (4). Eine der ersten von Ertl gestellten Fragen war deshalb, ob Stickstoff in molekularer Form oder in atomarer Form mit Wasserstoff reagiert, um allmählich Ammoniak zu bilden. Dass sich Wasserstoffmoleküle umgehend aufteilen und in atomarer Form auf der Oberfläche haften (1–2), wusste Ertl bereits von seinen früheren Arbeiten.



Ertl maß die Konzentrationen von Stickstoffatomen auf der Eisenoberfläche, während er gleichzeitig Wasserstoff ins System hineinpumpte, und stellte dabei fest, dass bei immer

größerer Zufuhr von Wasserstoff die Konzentration von Stickstoffatomen auf der Eisenoberfläche immer mehr zurückging. Ertls Schlussfolgerung war, dass Stickstoffatome bei einer Reaktion mit Wasserstoff von der Oberfläche verschwinden, also erfolgt der erste Schritt der Haber-Bosch-Reaktion zwischen Wasserstoff und atomarem Stickstoff. Wäre die Reaktion stattdessen zwischen Wasserstoff und molekularem Stickstoff erfolgt, wäre der sich trotzdem ungestört bildende atomare Stickstoff auf der Oberfläche geblieben, unabhängig von der Menge des zugeführten Wasserstoffs.

Schwierig Oberflächen recht zu messen

Eine auf diese Weise durchgeführte Messung der auf der Eisenoberfläche vorhandenen Stickstoffkonzentration geschieht jedoch keineswegs im Handumdrehen. Zur Unterscheidung von atomarem Stickstoff und molekularem Stickstoff bediente sich Ertl verschiedener so genannter spektroskopischer Methoden. Allen diesen Methoden gemein ist die Bombardierung der zu untersuchenden Oberfläche mit irgendeiner Form von Teilchen (entweder Lichtpartikel, das heißt Photonen, oder freie Elektronen). Die zu den Atomen auf der Oberfläche gehörenden Elektronen werden gezwungen, sich „wegzubewegen“, wenn sie von diesem Teilchenstrom getroffen werden – ungefähr wie eine Billardkugel, die beim Aufprall durch eine zweite ins Rollen gerät. Entweder werden die Elektronen auf diese Weise völlig von den Atomen weggeschlagen und man kann deren Energie direkt messen. Oder man kann die Energie indirekt messen, indem das Licht registriert wird, das ausgesendet wird, wenn ein Elektron nach dem „Stoß“ ziemlich schnell in seine Ausgangslage zurückfällt. In beiden Fällen vermittelt die Messung die Art des getroffenen Atoms und etwas über sein chemisches Umfeld – beispielsweise ob es mit einem anderen gleichen Atom in einem Molekül zusammensitzt oder ob es allein auf der Oberfläche ist. Davon abhängig variiert nämlich die Elektronenenergie.

Auch mit dem Studium der eigentlichen Oberflächenstruktur lässt sich untersuchen, wie viel Stickstoff auf der Eisenoberfläche festsitzt. Die Eisenstruktur verändert sich ein wenig, wenn sie sich chemisch zu Stickstoff verbindet. Hier wendete Ertl eine Methode an, bei der die Oberfläche von Elektronen bombardiert wird, die gegen das Eisen prallen und sich zu einem besonderen Muster verteilen. Dieses Muster ergibt die Oberflächenstruktur des Eisens, die sich folglich verändert, wenn die Oberfläche mit Stickstoffatomen besetzt ist.

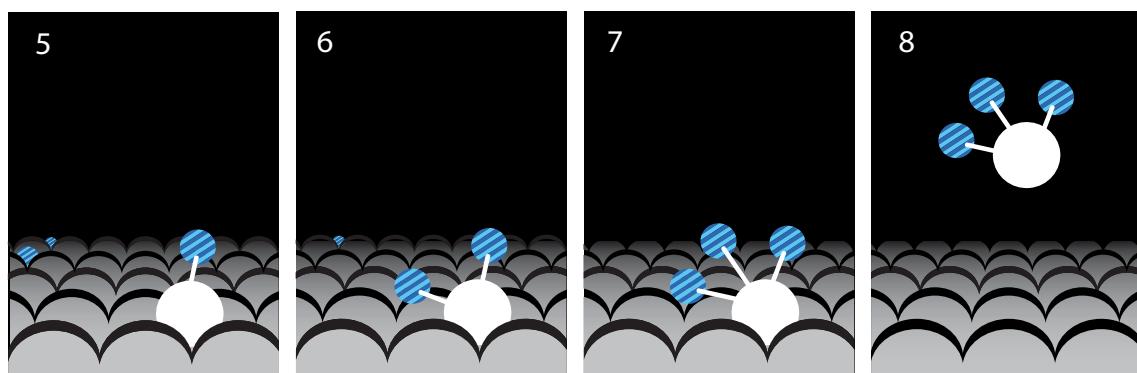
Die gleichzeitige Verwendung so vieler verschiedener Methoden ist deshalb interessant, weil es innerhalb der Oberflächenchemie dieser Art schwierig ist wirklich sicher zu sein, was man eigentlich sieht. Eine kleine Verunreinigung im System bleibt sofort auf der Oberfläche haften und spielt deshalb eine größere Rolle als in einer Lösung, bei der Verunreinigungen verdünnt werden. Man muss die Oberfläche also auf viele verschiedene Weisen untersuchen, überzeugt zu sein, dass keine Verunreinigung das Gesehene beeinflusst. Das Signal jeder experimentellen Technik wird darüber hinaus häufig sehr schwach, da tatsächlich eine einzige Atomschicht auf der Oberfläche untersucht wird. Untersucht man in der eher herkömmlichen Chemie Reaktionen in einer Lösung, fallen die Signale viel stärker aus – die Reaktion erfolgt dann nämlich in der gesamten Lösung gleichzeitig und enthält sehr viele „Schichten“ von Atomen und Molekülen.

Spaltung des Stickstoffs der langsamste Schritt

Während Ertl auf verschiedene Weise die Schwankung der Konzentration von Molekülen auf der Eisenoberfläche im Laufe der Reaktion untersuchte, entdeckte er auch, dass ausgegerechnet die Spaltung der Stickstoffmoleküle zu Atomen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des gesamten Haber-Bosch-Verfahrens darstellt. Sind die Stickstoffatome erst einmal frei voneinander, nehmen sie rasch Wasserstoffatome zur Bildung von Ammoniak auf. Dies erfolgt sehr viel schneller als sich die neuen Stickstoffmoleküle teilen können. Will man das Verfahren verbessern, muss man folglich hier ansetzen. Seit früher ist bekannt, dass der Katalysator mit einer Kaliumzufuhr besser funktioniert. Durch das Belegen der Eisenoberfläche mit Kalium erbrachte Ertl den Nachweis, dass dabei gerade die Spaltung der Stickstoffmoleküle schneller erfolgt.

Wie immer man auch vorgeht, verläuft die Spaltung der Stickstoffmoleküle so viel langsamer als die übrigen Schritte der Reaktion, so dass es schwierig wird, die späteren Schritte überhaupt zu studieren. Hat sich der Stickstoff dann geteilt, verläuft alles andere so schnell, so dass man es nicht schafft, etwas vom Verlauf zu „sehen“, bevor sich Ammoniak gebildet hat und die Eisenoberfläche verlässt.

Doch Ertl gab nicht auf. Er wollte das gesamte Haber-Bosch-Verfahren darlegen und erwies sich erneut als ausdauernd und kreativ beim Erreichen seiner Ziele; er sah die Möglichkeit, die Reaktion stattdessen rückwärts zu studieren. Das Haber-Bosch-Verfahren ist nämlich völlig umkehrbar (reversibel). Jeder Schritt sieht ungeachtet der Reaktionsrichtung genauso aus. Die Richtung der Reaktion wird lediglich von der Zufuhr der Gase gesteuert; entweder Ammoniak oder Wasserstoff plus Stickstoff. Ertl begann deshalb zu studieren, wie Ammoniak auf der Eisenoberfläche haftet, und wie es danach schrittweise in seine Bestandteile Stickstoff und Wasserstoff zerfällt. Unter anderem mit spektroskopischen Methoden gelang es ihm so, auch die zwei fehlenden Zwischenschritte (5 und 6) zu untersuchen. Durch die Verwendung von schwerem Wasserstoff (der mit bestimmten Messmethoden ein anderes Signal aussendet als normaler Wasserstoff) konnte er sehen, wie schnell Ammoniakmoleküle ein (normales) Wasserstoffatom abgeben und danach ein neues aufnehmen konnten, das sich vom „alten“ unterscheidet, weil es aus schwerem Wasserstoff besteht. Auf diese Weise erhielt er ein Maß für die Geschwindigkeit des letzten Schritts der Reaktion (7).



Ertls Arbeit mit dem Haber-Bosch-Verfahren vermittelt ein deutliches Bild über seine experimentelle Vorgehensweise. Mit einem gut kontrollierten Modellsystem ist es ihm gelungen, Geschwindigkeiten und Aktivierungsenergien der verschiedenen Reaktionsschritte zu messen.

Diese Werte können dann als Grundlage zur Berechnung des Reaktionsverlaufs in praktischeren Anwendungen bei sehr viel höherem Druck herangezogen werden. Deshalb ist die Methodik Ertls von großer Bedeutung nicht nur für die Grundlagenforschung in der Oberflächenchemie, sondern kann auch anstatt großtechnischer Versuche zur Verbesserung von industriellen Verfahren herangezogen werden.

Abgasreinigung

Eine andere Oberflächenreaktion mit großer praktischer Bedeutung ist die Oxidation von Kohlenmonoxid auf Platin. Für die wichtigste Funktion des Fahrzeugkatalysators geht es genau darum, diesen Prozess so effizient wie möglich ablaufen zu lassen. Kohlenmonoxid ist giftig, und damit die Luft in unseren Städten nicht zu schlecht wird, muss dieses Gas in Kohlendioxid umgewandelt werden, bevor es über den Auspuff ausgestoßen wird. Auch diese Reaktion hat Ertl detailliert studiert. Er hat unter anderem aufgezeigt, dass die Geschwindigkeit in den einzelnen Schritten zu verschiedenen Zeitpunkten variiert. Manche Schritte schwanken zwischen zwei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten und der Prozess läuft unterschiedlich ab, je nachdem wie gut die Platinoberfläche von den zur Reaktion gehörenden Molekülen bedeckt ist. Manchmal führen diese Schwankungen zu einem chaotischen Verlauf. Die Reaktion ist im Unterschied zum Haber-Bosch-Verfahren nicht reversibel und deshalb auch viel schwieriger zu studieren. Eine scheinbar einfache Reaktion, bei der Kohlenmonoxid zur Umwandlung in Kohlendioxid ein zusätzliches Sauerstoffatom aufnimmt, hat sich durch Ertls Arbeit als sehr komplex erwiesen. Dies illustriert, wie seine Methodik auch bei der Darstellung komplizierter Oberflächenreaktionen funktioniert.

In letzter Zeit hat Ertl erneut das Studium von Wasserstoff auf Metalloberflächen gewählt, um in der ihm eigenen Art die neuen, ständig aufkommenden experimentellen Techniken nutzen zu können. So werden einer umfangreicherem oberflächenchemischen Methodik neue Bereiche zugeführt.

LINKS UND LESETIPPS

Mehr Information zu den Preisen dieses Jahres, darunter einen weiterführenden wissenschaftlichen Artikel auf englisch, findet man auf der Website der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften, www.kva.se, und auf <http://nobelprize.org>. Dort kan man auch die Pressekonferenz als Web-TV miterleben. Weitere Informationen über Ausstellungen und Veranstaltungen zu den Nobel-Preisen können unter www.nobelmuseum.se abgerufen werden.

Wissenschaftliche Übersichtsartikel auf englisch

- Imbihl, R., Ertl, G. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review* **1995**(95) 697–733
Ertl, G. Primary Steps in Catalytic Synthesis of Ammonia. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1**(2) 1247–1253 (1983)

Wissenschaftliche Übersichtsartikel auf deutsch

- Ertl, G. Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse. *Angewandte Chemie* **102**(11) 1258–1266 (1990)
Ertl, G. Elementarprozesse an Gas-Metall-Grenzflächen. *Angewandte Chemie* **88**(13) 423–433 (1976)

Link

Animation: Oxidation von Kohlenmonoxid auf Platin
Fritz-Haber-Institut, Max-Planck-Gesellschaft
www.fhi-berlin.mpg.de/surfimag/arts.htm

PREISTRÄGER

GERHARD ERTL

Fritz-Haber-Institut der
Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Physikalische Chemie
Faradayweg 4-6 D-14195 Berlin
Deutschland

<http://w3.rz-berlin.mpg.de/pc/PCarchive2.html>

Deutscher Staatsbürger. Geboren 1936 in Bad Cannstadt, Deutschland. Dr.rer.nat in physikalischer Chemie 1965 an der Technische Universität München, Deutschland. Professor Emeritus am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Deutschland.