

Der heutige Stand der Katalyse-Forschung

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB, Athen

Abteilung für anorganische, physikalische und katalytische Chemie
des Instituts «Nikolaos Kanellopoulos», Piräus (Griechenland)

Was «Katalyse» ist, ist in Chemikerkreisen wohl mehr oder weniger bekannt, und wir werden darüber später noch einige Worte zu sagen haben. Was aber «Forschung» bedeutet, darüber kann man verschiedener Ansicht sein. Man versteht darunter ganz allgemein die Erarbeitung bis dahin unbekannter Tatsachen mit den Mitteln der betreffenden Wissenschaft. Es besteht aber ein erheblicher Unterschied je nach der Allgemeingültigkeit der betreffenden Tatsachen, d. h. je nachdem, ob man «Grundlagenforschung» — fundamental research — im Auge hat, oder «Zweckforschung» — technical research. Wohl der Großteil aller Forschung, die heute speziell auf dem Gebiet der Katalyse getrieben wird, gehört zu der zweiten Kategorie: Es werden planmäßige Versuche angestellt, unter welchen Bedingungen und mit welchen Katalysatoren sich der oder jener Prozeß vorteilhaft durchführen läßt, und die Ergebnisse, die sich dann in technischen Produktionsanlagen auswirken, sind gerade im letzten Jahrzehnt zu bewundernswürdiger Mannigfaltigkeit und Brauchbarkeit angewachsen. Die Wissenschaft als solche dagegen, d. h. als menschliches Erkenntnisstreben, betrachtet als Forschungsergebnis nicht die Durcharbeitung eines Einzelfalles, sondern die Herausarbeitung allgemein gültiger Tatsachen, sogenannter Gesetze, die sich dann auf die einschlägigen Einzelfälle ohne Einzelforschung anwenden lassen.

Wenn es erlaubt ist, auf den Vormarsch der Wissenschaft ins Unbekannte ein militärisches Gleichnis anzuwenden, so ist die Zweckforschung wohl einem Frontalangriff zur Besetzung einer wichtigen Höhenstellung zu vergleichen, während die Grundlagenforschung mehr darauf ausgeht, eine Situation zu schaffen, die es erlaubt, gleich ein ganzes Stück der feindlichen Front aufzurollen. Ein Beispiel beider Arten des Vorgehens ist die Chemotherapie. Auf der einen Seite hat man durch Synthesen unter mannigfaltiger Abwandlung der Konstitution, Tierversuche und klinische Erprobung zahlreiche neue Heilmittel geschaffen, ohne ihren Wirkungsmechanismus immer zu verstehen; auf der anderen Seite haben die neueren Arbeiten über Sulfonamide, Penicillin und ähnliche «Verdrängungsgifte» zu systematischen Gesichtspunkten geführt, wie bakterio-statische Heil-

mittel ungefähr aufgebaut sein müssen. Der unmittelbare Erfolg ist hier immer auf der Seite des Probierens gewesen, aber schon sind die ersten großen Erfolge der andern Richtung da, die auf eine systematische Chemotherapie der Zukunft hinweisen.

Ähnlich liegt es auf dem Gebiet der Katalyse. Stimuliert durch die Voraussicht des großen Krieges und dann durch diesen selbst, hat die technische Forschung in den letzten Jahren eine große Zahl von neuen katalytischen Verfahren von der größten Bedeutung geschaffen. Wir erinnern an die Kohle- und Erdöl-Hydrierung, die Polymerisationsreaktionen, die zu Kunstharz, Kunstfaser und Kunstkautschuk führen, und an all die neuen Prozesse, die sich um diese Gebiete gruppieren. Die Erforschung der allgemeinen Grundlagen der Katalyse ist in dieser Zeit ihren Weg unbeeinflusst, vielleicht sogar mit reduzierten Mitteln, weitergegangen, ohne unmittelbar zu diesen Erfolgen beizutragen. Man hat das gelegentlich so ausgedrückt, daß heute wieder auf dem Gebiet der Katalyse die Anwendungen der Theorie weit voraus sind. Man übersieht dabei zweierlei: einmal, daß das Tempo der heutigen technischen Erfolge doch zum großen Teil, wenn auch oft unbewußt, auf den Gesichtspunkten beruht, die die rein wissenschaftliche Forschung früherer Jahre dem Zweckforscher in die Hand gegeben hat, und zweitens, daß die Anwendbarkeit bei der heutigen Wirtschaftslage kein Kriterium für die Bedeutung wissenschaftlicher Ergebnisse ist. Schon heute ist die Auswahl geeigneter Katalysatoren für einen gegebenen Vorgang nicht mehr ein so planloses Suchen wie früher, und das Ziel einer Katalysator-Voraussage a priori wird sicher nicht durch die Ausarbeitung zahlloser technischer Prozesse erreicht werden, sondern durch die Erforschung des molekularen Mechanismus der Vorgänge — wenn auch vielleicht zu einer Zeit, da andere Fragen im Vordergrund des technischen Interesses stehen werden.

Es kann nun nicht unsere Aufgabe sein, in diesem Artikel den heutigen Bestand der Anwendungen der Katalyse zu schildern; das würde zu einer unlesbaren Patentsammlung führen oder allenfalls zu einer mehr wirtschaftspolitischen als chemischen Studie. Fruchtbarer für den weiteren Fortschritt dürfte es sein, hier

die Ergebnisse zusammenzufassen, die die rein wissenschaftliche Katalyseforschung zur Beherrschung des ganzen Gebietes in letzter Zeit zusammengetragen hat.

Begriffsbestimmung

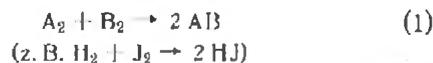
Nachdem BERZELIUS 1836 Vorgänge, bei denen ein Stoff auf die gegenseitige Einwirkung anderer Stoffe einen Einfluß ausübt, unter dem zunächst rein heuristisch gemeinten Begriff der «Katalyse» zusammengefaßt hatte, hat bekanntlich OSTWALD um 1900 die so fruchtbare Definition aufgestellt: «Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.» Es wird also vorausgesetzt, daß die zu katalysierende Reaktion auch ohne den Katalysator schon «existiert», d. h. eine Geschwindigkeit besitzt, wenn sie nur thermodynamisch überhaupt möglich ist. Es sind nun in den letzten Jahren Zweifel laut geworden, ob die heutigen Kenntnisse über katalytische Reaktionen es noch erlauben, an dieser Definition festzuhalten. Es sind insbesondere die Erscheinungsformen der Katalyse in der organischen Chemie, die zu diesen Zweifeln geführt haben: einmal die enzymatischen Reaktionen, andererseits die hochspezialisierten technischen Katalysen der organischen Chemie. Beiden Gebieten gemeinsam ist, daß durch geeignete Wahl des Katalysators in demselben Stoffsystem ganz verschiedene Reaktionsabläufe hervorgebracht werden können. So gibt es Fermente, die Polypeptide auf der Seite der freien Aminogruppe spalten, und andere, die dieselben Polypeptide am Carboxyl-Ende aufspalten. Es gibt Katalysatoren, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Methanol, andere, die Methan, und wieder andere, die Paraffin gewinnen lassen. Es wäre ein formalistischer Zwang zu behaupten, daß tatsächlich alle diese Reaktionen schon ohne die entsprechenden Katalysatoren im System mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit nebeneinander herlaufen. Insbesondere MITTASCH, der Altmeister der technischen Katalyse, hat deshalb ausgesprochen, daß ein Katalysator nicht nur Reaktionen beschleunigen oder verlangsamen, sondern auch solche hervorrufen und lenken kann. Eine neue wissenschaftliche Erkenntnis ist dieser Satz natürlich nicht, denn zwischen einer infinitesimal kleinen Geschwindigkeit und der Geschwindigkeit Null besteht kein beobachtbarer und deshalb für den exakten Naturwissenschaftler auch kein diskutierbarer Unterschied. Aber das konsequente Durchdenken des neuen Ausdrucks hat sich doch als fruchtbar erwiesen, indem es die Katalyse in einen weiteren logischen Zusammenhang gestellt hat: Neben der gewöhnlichen Kausalität in der Natur hat man eine zweite Art der Kausalität, die «bilanzfreien Impulse» oder die «Richtungs- und Auslösungskausalität» zu betrachten. Die Betonung dieses Gesichtspunktes im Bewußtsein des Forschers kann

einmal ebenso anregend wirken wie das alte «causa aequat effectum».

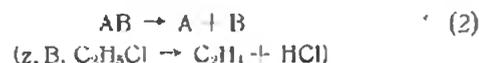
Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie

Es bleibt natürlich bestehen, daß die Katalyse als «bilanzfreier Impuls» nicht gegen die Thermodynamik arbeiten kann, daß also nur freiwillig verlaufende Reaktionen katalytisch beschleunigt oder hervorgebracht werden können. Daraus folgt, daß nach wie vor das Kennzeichen einer Katalyse wesentlich ihre Geschwindigkeit ist. Um nun die letzten durch das unentbehrliche Geschwindigkeitsstudium erreichten Ergebnisse zu verstehen, müssen wir uns zunächst mit einigen Grundtatsachen der neueren Reaktionsgeschwindigkeitslehre vertraut machen.

Betrachten wir eine einfache Gasreaktion, etwa eine Addition:



oder eine Dissoziation:



so ist klar, daß im Falle (1) Vorbedingung der Reaktion ein Zusammenstoß der Molekeln A_2 und B_2 ist, im Falle (2) eine Schwingung der Molekelteile A und B gegeneinander, die zur Dehnung der sie verbindenden Bindung führt. Diese Bedingung genügt aber nicht, denn es finden in der gleichen Zeit viel mehr Stöße bzw. Schwingungen statt als Reaktionsakte. Es muß noch eine zweite, energetische Bedingung erfüllt sein: Die Molekeln A_2 , B_2 , AB müssen mindestens eine bestimmte Energie des Zusammenstoßes bzw. der Schwingung besitzen, damit die Neuordnung der Atome möglich wird. Nun ist es ein allgemeiner, gaskinetisch oder thermodynamisch, allgemein gesprochen statistisch ableitbarer Satz, daß der Bruchteil der Molekeln eines Gases, die mindestens eine Energie q oder mehr besitzen, annähernd gleich $e^{-q/RT}$ ist, also um so größer, je höher die Temperatur ist. Bezeichnen wir nun die Stoßzahl im Falle (1) mit Z , wobei $Z = Z_0 [A_2] \cdot [B_2]$ ist, und die Frequenz der Molekelschwingung im Falle (2) mit ν , so kommen wir für die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion zu den Ausdrücken:

$$k_1 = Z_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (3)$$

für bimolekulare Reaktionen vom Typus (1), und

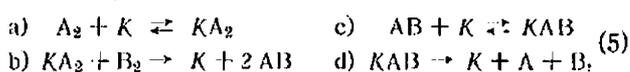
$$k_2 = \nu \cdot e^{-q/RT} \quad (4)$$

für monomolekulare Dissoziationen vom Typus (2).

Diese Gleichungen, die von ganz der gleichen Form sind, heißen die ARRHENIUSsche Gleichung und beschreiben die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion in so guter Annäherung, wie wir katalytische Reaktionen bis heute erforschen können. Z_0 ist dabei eine annähernd universelle Kon-

stante und hängt nur ein wenig von den Molekeldurchmessern ab. Sie beträgt, wenn wir die Konzentrationen in Mol/cm³ messen, ungefähr 10¹¹ sec⁻¹ Mol⁻¹ cm³. Ebenso ist ν , die intramolekulare Schwingungsfrequenz, ziemlich allgemein von der Größe 10¹³ sec⁻¹. Die verschiedenen Reaktionen unterscheiden sich also nur durch ihre charakteristische Energie q . Diese wird die Aktivierungsenergie genannt, weil sie die Energie ist, die die Molekeln aufnehmen müssen, um für die betreffende Reaktion aktiviert zu werden.

Wir gehen nun zu einer einfachen Gaskatalyse über, d. h. wir lassen die beiden Vorgänge (1) und (2) in Gegenwart eines Katalysators K verlaufen, der zunächst ein Gas sein möge. Dann können wir uns über dessen Wirkung zunächst ein Bild machen, wie folgt:



d. h. der Katalysator bildet zunächst mit den «Substraten» A_2 bzw. AB Zwischenverbindungen, die im Gleichgewicht mit den Ausgangskörpern stehen. Dann erhalten wir für die Konzentrationen dieser Zwischenverbindungen nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$[KA_2] = G_1[A_2] \cdot [K] \quad \text{und} \quad [KAB] = G_2[AB] \cdot [K] \quad (6)$$

und somit für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{2 \cdot d[AB]}{dt} = k_b[KA_2] \cdot [B_2] = k_b G_1[A_2] \cdot [B_2] \cdot [K] \quad (7)$$

$$\text{bzw. } \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_d[KAB] = k_d G_2[AB] \cdot [K]. \quad (8)$$

Damit nun eine Katalyse, d. h. eine Reaktionsbeschleunigung, herauskommt, müssen diese Ausdrücke größer sein als $k_1[A_2] \cdot [B_2]$ bzw. als $k_2[AB]$. Nun ist $G_1[K]$ und $G_2[K]$ der Anteil der Substrate A_2 bzw. AB , der an den Katalysator gebunden ist; dieser ist, wenn der Katalysator noch in beliebig kleiner Menge reaktionsbeschleunigend wirkt, sicher < 1 , und daraus folgt als Bedingung für positive Katalyse:

$$k_b > k_1 \quad (9)$$

$$\text{bzw. } k_d > k_2. \quad (10)$$

Nun ist k_b die Konstante einer bimolekularen Reaktion, für die Gleichung (3) gilt, und k_d die einer monomolekularen, für die Gleichung (4) gilt, mit andern Worten:

$$k_b = Z_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (11)$$

$$\text{und} \quad k_d = \nu \cdot e^{-q'/RT}. \quad (12)$$

Die Ungleichungen (9) und (10) können dann, wegen der unveränderlichen Größenordnung von Z_0 bzw. ν , offenbar nur gelten, wenn bei beiden Reaktionen

$$q' < q. \quad (13)$$

Damit haben wir an zwei einfachen Modellfällen ein sehr wichtiges Resultat abgeleitet, das sich in

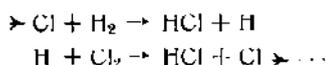
der Tat als der nützlichste Leitfaden für alle Regelfälle der homogenen und heterogenen Katalyse erwiesen hat: Der Katalysator eröffnet einen neuen Reaktionsweg über Zwischenverbindungen, deren Aktivierungsenergie geringer ist als die der spontanen Reaktion. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie ist somit ein quantitatives Maß für die Wirksamkeit eines Katalysators, und wir werden sehen, daß die Hauptfolge der neueren Katalysatorforschung sich auf das Studium von Aktivierungsenergien stützen. Wir werden später, bei der heterogenen Katalyse, sehen, daß man die Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator auch theoretisch bereits verstehen kann.

Gaskatalysen

Es muß nun zugegeben werden, daß die Anzahl einfacher Gaskatalysen, die unserm Schema entsprechen, ganz beschränkt ist, und zwar deshalb, weil die ganz einfachen Gasreaktionen selbst selten sind. Dafür kennt man aber im Gebiet der homogenen Gasreaktionen noch einige andere Mechanismen der Geschwindigkeitserhöhung durch Zusätze. So gibt es monomolekulare Gasreaktionen, die bei kleinen Drucken nach zweiter Ordnung («bimolekularem Gesetz») verlaufen, insbesondere Zerfallsreaktionen organischer Gase, z. B. Äther. Das kommt daher, daß die Aktivierung selbst, also die Zuführung der Aktivierungsenergie durch Stöße, ein bimolekularer Vorgang ist, und wenn nun $Z = Z_0[AB]^2$ bei kleinem $[AB]$ kleiner wird als ν , dann können nur so viele aktivierte Molekeln abreagieren, wie sich bilden, und die Reaktion wird erstens langsamer, als Gleichung (4) verlangt, und zweitens von zweiter Ordnung. Hier greifen nun Katalysatoren ein, nämlich Gasmolekeln, die beim Stoß Energie an AB abgeben können. Wenn man z. B. zu verdünntem Ätherdampf Wasserstoff zusetzt, dann treten an die Stelle der Zusammenstöße zweier Äthermolekeln solche zwischen Äther und Wasserstoff, und die Stoßzahl wird so wieder größer als ν , die Reaktion erlangt wieder die normale Geschwindigkeit und erste Ordnung, die sie in konzentriertem Ätherdampf hat (HINSHELWOOD).

Wieder eine andere Art der Gaskatalyse ist die «Dreierstoßkatalyse». Wenn freie Atome (die durch Lichteinwirkung oder elektrische Entladung entstehen) miteinander zusammenstoßen, können sie sich im allgemeinen nicht miteinander vereinigen, weil die freiwerdende Reaktionswärme gerade ausreicht, um die Atome wieder auseinanderzutreiben. Nur wenn ein Katalysator in Form eines dritten Stoßpartners, etwa irgendeine Gasmolekel oder eine Wandoberfläche, zugegen ist, um die freiwerdende Reaktionswärme aufzunehmen und abzuführen, kann die Rekombination der Atome, nunmehr katalytisch, verlaufen (BODENSTEIN u. a.).

Die meisten Gasreaktionen aber sind recht komplizierte Folgen von einzelnen Reaktionsschritten. Z. B. die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff erfolgt in einer «Kettenreaktion»:



wenn einmal irgendwie freie Chloratome entstanden sind. Solche Reaktionen sind insbesondere einer negativen Katalyse zugänglich, indem ein Zusatzstoff, in unserm Fall etwa Sauerstoff, mit den freien Atomen (H) reagiert und so die Fortsetzung des Zyklus beendet, «die Kette abbricht». Wohl das wichtigste Beispiel dieser Art ist die Hemmung der Benzin-Oxydation durch Bleitetraäthyl, das deshalb dem Motorenbenzin zugesetzt wird, um das Klopfen durch zu frühe Zündung zu verhindern. Das Studium solcher Kettenreaktionen hat zu Erkenntnissen geführt, die heute auf die nach ähnlichen Mechanismen verlaufenden Polymerisationsreaktionen nutzbringend angewandt werden.

Gelöste Katalysatoren

Bei Katalysen in Lösungen ist es besonders die Säure- und Basen-Katalyse, die eine weitgehende Aufklärung erfahren hat. Hierher gehören die Säurekatalysen der Hydrolyse von Polysacchariden, der Verseifung von Estern, der Mutarotation, der hydrolytischen und alkolytischen Stickstoffabspaltung aus Diazoestern und der Enolisierung des Acetons, sowie die Basenkatalysen der Spaltung von Diäcetonalkohol und von Nitramid, der Mutarotation, der Hydrolyse von Aminen und Lactonen. Der gemeinsame Punkt aller dieser Katalysen ist der, daß aus einer Säure oder allgemein einem Protonen-Donator (der auch das Lösungsmittel sein kann) ein Proton vorübergehend an eine Seite der Substratmolekel angelagert wird, während eine Base oder allgemein ein Protonen-Akzeptor (der wiederum auch das Lösungsmittel sein kann) auf der andern Seite ein Proton abspaltet. Mit dieser Protonenwanderung ist eine Verschiebung des ganzen Elektronensystems der Molekel verbunden, die in geeigneten Fällen zu einer solchen Schwächung der zu spaltenden Bindung führt, daß wegen des verminderten σ die Reaktion eintritt (BRÖNSTED, LOWRY). Man ist hier recht weit gekommen in dem Bestreben, aus der Elektronenverteilung in organischen Molekeln und ihrer Beeinflußbarkeit durch Substitution heraus (englische Schule; INGOLD u. a.) die katalytischen Wirkungen zu verstehen. Es ist zu hoffen, daß diese Erfolge sich bei sinngemäßer Übertragung später auch für das Verständnis heterogener organischer Katalysen als fruchtbar erweisen werden. Ein erstes einfaches Beispiel hierfür werden wir zum Schluß noch kennenlernen.

Eine besondere Art der Lösungskatalyse, die ebenfalls in ihrem Wesen als aufgeklärt angesehen wer-

den kann, ist der sogenannte Salzeffekt. Das ist die Tatsache, daß Reaktionen in Lösung durch anwesende Elektrolyte in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden. In einer Elektrolytlösung ist ja nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie die «aktive Masse» einer Ionengattung nicht gleich ihrer Konzentration, sondern um einen gewissen Faktor, den «Aktivitätskoeffizienten», kleiner, weil die in der Lösung notwendig vorhandenen Ionen entgegengesetzten Vorzeichens eine abschirmende Wirkung ausüben. Man würde danach zunächst vermuten, daß alle Reaktionen, an denen Ionen, sei es direkt, sei es als Katalysatoren, beteiligt sind, durch Elektrolytzusätze verlangsamt werden. Das ist aber keineswegs der Fall, vielmehr werden Reaktionen zwischen gleichnamigen Ionen durch Elektrolyte beschleunigt (z. B. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$). Man kommt zu einer befriedigenden quantitativen Deutung, wenn man sich vorstellt, daß die beiden Reaktionspartner zunächst im Gleichgewicht eine Vorverbindung, den «kritischen Komplex», bilden, und daß die aktive Masse dieses Komplexes, die in das Gleichgewicht, nicht aber in die Geschwindigkeit der konzentrationsabhängigen Abreaktion eingeht, ebenfalls durch die Ionenabschirmung, und zwar bei gleichnamigen Partnern stärker als die der niederwertigen Ausgangsionen, vermindert ist (BRÖNSTED).

Es wäre verlockend, von denselben Gesichtspunkten aus auch das große ungelöste Rätsel der Lösungskatalyse, den oft sehr großen Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit, zu behandeln. Während aber die Aktivitätskoeffizienten von Ionen fast nur von ihrer Ladung abhängen und daher auch für die kritischen Komplexe auf Grund von Messungen an stabilen Ionen ungefähr angegeben werden können, wissen wir nichts über die Aktivitätskoeffizienten von ungeladenen kritischen Komplexen in verschiedenen Lösungsmitteln, weil hier die maßgebenden Eigenschaften des Komplexes nicht aus denen der Komponenten, etwa deren Löslichkeiten, vorausgesagt werden können. Hier herrscht noch Dunkel, das wohl erst durch eine allgemeine Theorie der Löslichkeit von Neutralmolekeln behoben werden wird.

Mikroheterogene Katalyse — Enzyme

Wenn die Katalysatormolekeln eine gewisse Größenordnung überschreiten, gehen die gelösten Katalysatoren von Lösungsreaktionen in Kolloidteilchen über, und wir haben es dann mit mikroheterogenen oder kolloiden Katalysatoren zu tun, wie sie uns in der belebten Natur in den Fermenten in größter Mannigfaltigkeit entgegentreten. In ihrer Erforschung hat lange Zeit die Kinetik der Fermentreaktionen das Feld beherrscht, wie es bei der katalytischen Natur der Vorgänge ja berechtigt ist. Diese Methode der Charakterisierung der Enzyme durch ihre kinetischen

Daten — Affinitätskonstante G und spezifische Zerfallskonstante k — hat als Testmethode bei dem Bestreben, die Enzyme immer konzentrierter zu machen und zuletzt ganz zu reinigen, sich als wertvoller Führer bewährt. Die Frucht dieser Arbeitsrichtung war hauptsächlich die Erkenntnis, daß die in der Natur vorkommenden Enzyme einen dualen Aufbau haben, aus einem hochmolekularen Träger, gewöhnlich einer Eiweißmolekel, und einer eigentlich katalytisch wirkenden prosthetischen oder Wirkgruppe bestehen. Angesichts der hochspezifischen Wirkungen vieler Enzyme hat sich dann die Frage angeschlossen, welcher dieser beiden Bausteine wohl der Sitz der Spezifität sei. Dieser Frage wurde einerseits durch Modellversuche nähergetreten: LANGENBECK hat große organische Molekeln mit festgehaltener Wirkgruppe durch Substitution im Molekelrumpf — dem Träger — systematisch variiert und dabei einen Einfluß des Trägers auf die katalytische Wirksamkeit festgestellt; SCHWAB hat einen anorganischen optisch aktiven Träger mit Metallatomen als Wirkgruppe gepaart und dabei eine Bestimmung der optischen Reaktionsauswahl durch den Träger konstatiert. Andererseits hat man an natürlichen Enzymen öfter einen Wechsel des Eiweißträgers vornehmen können, ohne daß sich die Spezifität dadurch verschoben hätte. Es ist wohl so, daß beide Fälle möglich sind, und zwar scheint bei hydrolytischen Fermenten dem Träger, bei oxydierenden — dehydrierenden — Fermenten der Wirkgruppe der größere Einfluß zuzukommen.

Für letzteres spricht besonders der Umstand, daß die durch Dialyse abspaltbare Wirkgruppe bestimmter Fermente sich als verwandt oder identisch mit bestimmten Vitaminen erwiesen hat: so die des gelben Atmungsferments mit dem Vitamin B_2 . Es scheint, daß hier die Katalysatorforschung bald einmal auch für die Deutung der Vitaminwirkungen wertvolle Beiträge liefern wird. Das ist in noch stärkerem Maße, wenn auch vielleicht in noch fernerer Zukunft, der Fall für eine andere Gruppe von Reaktionen: die Eiweißsynthese in der Zelle. Bekanntlich baut jede Zelle im Organismus das ihr arteigene Eiweiß aus den Aminosäuren der Nährstoffe auf, weil sie hierfür spezifische Fermente besitzt. Wenn man nun beobachtet, daß dieselben Zellen, wenn sie bestimmte Eiweißstoffe, die sogenannten Viruseiweiße, enthalten, nicht mehr viel zelleigenes Eiweiß aufbauen, sondern vorwiegend eben dieses Viruseiweiß, so muß man schließen, daß die Virusmolekel selbst das Ferment für ihre eigene Synthese ist, die dann natürlich autokatalytisch den ganzen Zellstoffwechsel ergreift und zur Viruserkrankung führt. Man muß sich vorstellen, daß nach einer Art Schablonenmechanismus die Anordnung der Aminosäuren, wie sie im Virus vorliegt, an dessen Oberfläche immer wiederholt wird. Von hier ist nur ein Schritt zur Deutung der Genwir-

kung, also der Tatsache, daß die Anwesenheit einer bestimmten Konfiguration im Chromosom des Keimzellkerns bestimmend auf das Zelleiweiß von ganzen Generationen von Zellen des neuen Organismus wirkt, und es ist auch nur ein Schritt zu der Annahme, daß auch der Krebs eine solche überwuchernde Autokatalyse eines «falschen Eiweißes» sei, wenn auch hier sich die einfache Annahme, es handle sich um ein Diastereomer des gewöhnlichen Eiweißes, nicht halten ließ. Jedenfalls sehen wir, daß es Gesichtspunkte der Katalysatorforschung sind, die sich hier anschließen, die Grundfragen des Lebens ihrer Klärung näherzubringen.

Heterogene Katalyse

Bei den kolloiden Katalysatoren, also den kolloiden Metallen und den Enzymen, war die Frage aufgetaucht, ob sie als homogene oder heterogene Katalysatoren aufgefaßt werden müssen. Nach längerer Diskussion ist diese Frage heute dahin entschieden, daß beide Auffassungen gleichberechtigt sind. Auf alle Fälle sind diejenigen prosthetischen Gruppen bzw. Metallatome wirksam, die in Berührung mit der Flüssigkeitsphase stehen. Die reaktionskinetischen Gesetzmäßigkeiten ergeben sich aus beiden Vorstellungen heraus formal und inhaltlich identisch: Während aus der Auffassung homogener Katalyse für die Konzentration der Zwischenverbindung das Massenwirkungsgesetz in Form der bekannten «Dissoziationsrest-Kurve» folgt, würde die Auffassung als heterogene Katalyse eine Formulierung in der Art der unten zu besprechenden LANGMUIRSCHEN Adsorptionsisotherme verlangen. Der schließlich erhaltene Ausdruck jedoch ist genau derselbe, so daß sich eine weitere Diskussion erübrigt. Wenn wir hier trotzdem die heterogene Katalyse nunmehr als besonderes Gebiet besprechen, so hat das weniger systematische, als phänomenologische Gründe.

Wie schon erwähnt, ist auch bei heterogener Katalyse eine Bindung des Substrats an den Katalysator Vorbedingung der Reaktion. Diese Bindung wird hier als «Adsorption» bezeichnet. Nicht jede Adsorption ist jedoch katalytisch wirksam; so ist Silikagel ein gutes Adsorbens für fast alle Stoffe, jedoch für sehr wenige auch ein Katalysator. Verfolgt man die Adsorption eines Gases an einem festen Körper bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen, so erhält man in vielen Fällen (TAYLOR) eine Kurve wie Abb. 1. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man also eine ziemlich starke Adsorption, die in mittleren Temperaturlagen (Zimmertemperatur) wieder fast auf Null herabgeht. Dieser Abfall ist thermodynamisch bedingt, weil die Adsorption ein exothermer Vorgang ist. Bei etwas höheren Temperaturen aber setzt in geeigneten Systemen Adsorbens-Adsorptiv ein neuer Anstieg ein (punk-

tierte Linien), der je nach der Wartezeit zu mehr oder weniger hohen Werten führt, also ein Zeitvorgang ist, und schließlich zu Gleichgewichtswerten führt (ausgezogene Linie), die nun ihrerseits wieder mit steigender Temperatur kleiner werden.

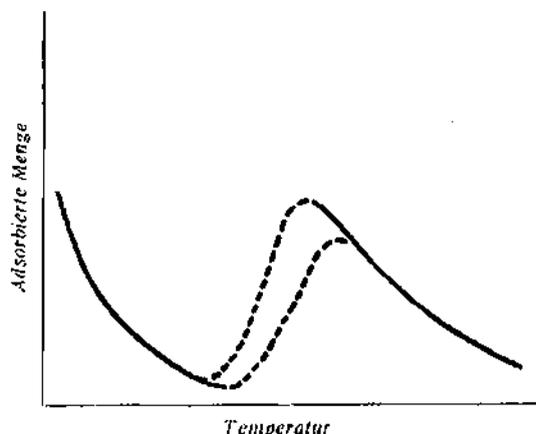


Abb. 1

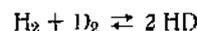
Bei geeigneter Versuchsführung läßt sich nun aus den Temperaturkoeffizienten beider Arten von Adsorption nach der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{-\lambda}{RT^2} \quad (14)$$

die Adsorptionswärme λ aus den Gleichgewichtsdaten entnehmen, und es ergeben sich für die Tieftemperatur-Adsorption Werte in der Größenordnung von 2—5 kcal/Mol, also von Verdampfungswärmen, die also VAN DER WAALSschen Molekularkräften entsprechen; deshalb spricht man hier von VAN DER WAALSscher oder molekularer Adsorption. Für die Hochtemperatur-Adsorption hingegen findet man Werte von 15—50 kcal/Mol, also in der Größenordnung chemischer Reaktionswärmen. Deshalb spricht man hier von Chemisorption. Es ist nun charakteristisch, daß diese nur bei solchen Systemen beobachtet wird, in denen auch eine katalytische Einwirkung des Adsorbens (Katalysators) auf bestimmte chemische Reaktionen des Adsorptivs beobachtet werden kann, und zwar in demselben Temperaturbereich, in dem auch diese Einwirkung stattfindet. Dies ist die nunmehr erbrachte direkte Bestätigung für den auch früher schon von den Katalytikern gezogenen Schluß, daß nur die Chemisorption katalytisch wirksam ist. Bezeichnend für diese Adsorption ist ferner der Umstand, daß in dem Gebiet, wo sie von der Wartezeit abhängig ist, also eine meßbare Geschwindigkeit aufweist, diese Geschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt, und daß dieser Anstieg nach der ARRHENIUSschen Gleichung eine Aktivierungsenergie von der Größenordnung chemischer Aktivierungsenergien ergibt. Man nennt

diese Adsorption deshalb auch aktivierte Adsorption.

Was nun die Kinetik der heterogenen Katalyse betrifft, so wäre anzunehmen, wenn ein Zeit erfordernder Adsorptionsakt die Reaktion einleitet, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung derjenigen der Adsorption gleich sei. Es sind in der Tat einzelne Vorgänge bekannt, bei denen das zutrifft. Dazu gehört insbesondere die Umwandlung von Para-Wasserstoff in das Gleichgewichtsgemisch von Para- und Ortho-Wasserstoff an Metallen im Temperaturgebiet der Chemisorption, ebenso auch der Austausch



Das sind nun Vorgänge, bei denen die Aufspaltung des Wasserstoffs in Atome gleichbedeutend ist mit der Vollziehung des Umsatzes, denn aus den getrennten Atomen wird sich immer das Gleichgewichtsgemisch von Ortho- und Para-Wasserstoff bzw. von leichtem, schwerem und halbschwerem Wasserstoff bilden. Und die Chemisorption ist in diesem Falle nichts anderes als Aufspaltung des Wasserstoffs in Atome; man weiß, daß er in Metallen gelöste Wasserstoff elektrolytisch zur Kathode wandert, und daraus folgt, daß er in Form leicht beweglicher Protonen zwischen den Gitteratomen liegt, während seine Elektronen in dem Elektronengas des Metalls aufgegangen sind. Für diese Reaktionen ist also die Geschwindigkeitsgleichheit von Adsorption und Umsatz selbstverständlich, weil beide identisch sind (FARKAS, RIDEAL, TAYLOR). In den meisten Fällen aber wird die Chemisorption bereits ihr Gleichgewicht erreicht haben, wenn die katalytische Umsetzung in der Oberfläche beginnt.

Die Auffassung, von der man gewöhnlich ausgeht, um die Reaktionskinetik, d. h. die Konzentrationsabhängigkeit einer katalytischen Reaktionsgeschwindigkeit, darzustellen, ist daher wesensgleich mit der, die wir eingangs als Prototyp einer homogenen Gaskatalyse hingestellt haben, und die auch bei enzymatischen Reaktionen gebräuchlich ist: Man stellt sich vor, daß die Chemisorptionsverbindung im Gleichgewicht vorhanden ist und proportional ihrer Flächenkonzentration abreagiert. Nennt man diese Flächenkonzentration (in Bruchteilen der Gesamtfläche) σ , so berechnet sich das Adsorptionsgleichgewicht nach LANGMUIR folgendermaßen: die Adsorptionsgeschwindigkeit ist $dp/dt = k_1 p (1 - \sigma)$, die Desorptionsgeschwindigkeit: $dp/dt = k_2 \sigma$. Im Gleichgewicht sind beide gleich, und es folgt (mit $k_1/k_2 = b$):

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp} \quad (15)$$

oder, analog, für zwei Gase der Drucke p_A und p_B :

$$\sigma_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (16)$$

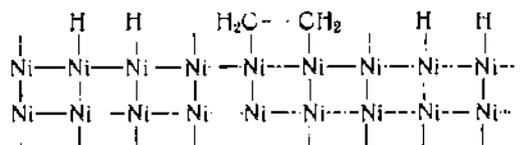
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann erhalten durch Multiplikation solcher Adsorptionssothermen mit einer Geschwindigkeitskonstante k , die die Wahrscheinlichkeit der Abreaktion einer adsorbierten Molekel angibt (also gewöhnlich wieder die Bedeutung eines v wie in Gleichung [4] hat), und außerdem die Reaktion von Mol/sec cm² in das gemessene Druck- oder Volumenmaß übersetzt. Es soll hier nicht auseinandergesetzt werden, welche verschiedenen Typen von Geschwindigkeitsgleichungen sich aus dieser Anwendung von (15) und (16) ergeben; es sei nur folgendes betont: Wenn b sehr klein ist, geht (15) über in: $\sigma = b p$, und dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Partialdruck, die Reaktion erster Ordnung (H₂ an Pt; PH₃ an Porzellan); wenn wiederum b sehr groß ist, also die Oberfläche immer fast bedeckt ist, dann wird annähernd $\sigma = 1$ und die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Druck, «nullte Ordnung» (NH₃ an W; HCOOH an Metallen). Wichtiger sind die Zwischenstadien, wo b von mittlerer Größe ist, denn dann gelingt es, k und b getrennt voneinander zu bestimmen und so die ganze Reaktion durch diese Konstanten auszudrücken. Es sei noch bemerkt, daß, ähnlich wie wir das in Gleichung (16) angegeben haben, nicht nur ein Ausgangsgas, sondern auch zwei solche oder auch die Reaktionsprodukte im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung auftreten, also hemmend wirken können (HINSELWOOD, SCHWAB u.a.).

Die Bestimmung von k und b ist von besonderer Bedeutung für das Verständnis vieler Reaktionen. Der Temperaturkoeffizient von k gibt nämlich nach der ARRHENIUSSCHEN Gleichung die wahre Aktivierungsenergie q der Reaktion, der negative von b nach der VAN'T HOFFSCHEN Gleichung (es handelt sich um ein Gleichgewicht!) die Adsorptionwärme λ . Die Kenntnis solcher Werte gibt viele Aufklärungen. So haben z. B. die meisten Hydrierungen ein Temperatur-Optimum zwischen 80 und 150°. Es hat sich nun gezeigt, daß unterhalb dieses Optimums die Reaktionsgeschwindigkeit wegen des positiven q -Wertes ansteigt, oberhalb aber wegen der nunmehr ins Gewicht fallenden verdünnten Adsorption abfällt, weil $q-\lambda$ negativ ist (SCHWAB, MAXTED). Man ist mit den heutigen experimentellen Mitteln wohl in den meisten Fällen in der Lage, Bedingungen zu finden, unter denen eine solche vollständige kinetische Analyse möglich wird, und so die unerläßliche Grundlage für eine molekulare Deutung der Reaktionen zu schaffen.

Es muß übrigens hier angeführt werden, daß die Vorstellung des eingestellten vorgelagerten Adsorptionsgleichgewichts durch die Erfolge der kinetischen Gleichungen keineswegs bewiesen ist; die Vorstellung, daß ein Reaktionspartner, statt adsorbiert zu werden, auf die nicht von Gasmolekeln bedeckte Teiloberfläche des Katalysators auftritt und dort bei

einem aliquoten, energiereichen Bruchteil aller Stöße reagiert, führt genau auf dieselben Geschwindigkeitsausdrücke, und auch die Absolutgeschwindigkeit der Katalyse (s.u.) führt zu keiner Entscheidung. Die Frage ist aber sekundär, denn es ist für den Mechanismus der Reaktionen gleichgültig, ob erst Adsorption vieler Molekeln und dann Aktivierung weniger erfolgt, oder ob die wenigen gleich beim Stoß aktiviert sind und reagieren, mit andern Worten, ob die vielen inaktiven in der Oberfläche festgehalten werden oder nicht. Wesentlich ist, daß der aktiviert adsorbierte Zustand durchlaufen wird.

Wir kommen nun zu der Frage, was man aus den so bestimmten Werten von k bzw. q über den eigentlichen molekularen Mechanismus der Katalyse erfahren hat. Zunächst ist zu bemerken, daß die wahre Aktivierungswärme katalytischer Reaktionen tatsächlich in den Fällen, wo man vergleichen kann, immer erheblich kleiner ist (oft halb so groß) als die der unkatalysierten Reaktion. Das bedeutet also, daß auch in der heterogenen Katalyse ein neuer Zwischenzustand erniedrigter Energie geschaffen wird, und nach dem Vorhergehenden werden wir nicht fehlgehen, diesen als den adsorbierten aktivierten Zustand zu bezeichnen. Die Katalyse-Chemiker pflegen sich vorzustellen, daß dieser Zustand in adsorbierten Molekeln besteht, die durch die Einwirkung der chemischen Sorptionskräfte des Katalysators gedehnt oder ganz in Atome zerfallen sind, also etwa im Falle der Äthylenhydrierung so:



Und dabei geben ihnen die Physiker in der LONDON-POLANYISCHEN Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Prozesse recht. Die Auffassung der chemischen Valenz als einer Resonanz zwischen den elektrischen Schwingungen (= Elektronenumläufen der älteren Theorie) zweier Atome führt zu bestimmten Gesetzen über die Wechselwirkung einer chemischen Bindung einerseits, mit ungebundenen Atomen andererseits. Wenn zwei freie Atome X und Y sich einer Molekel AB annähern, so werden Bindungskräfte X—A und Y—B wirksam, während gleichzeitig die Bindungskraft A—B nachläßt. Damit dies geschieht, muß aber zunächst eine Abstoßung zwischen den Atomen und der Molekel überwunden werden, und das geschieht auf Kosten der thermischen Bewegungsenergie — Aktivierungswärme. Schließlich wird ein energiereichster Zustand erreicht, in dem die verschiedenen Bindungskräfte sich die Waage halten. Dies ist der aktivierte Zustand, der bei der aktivierten Adsorption durchlaufen werden muß. Aus ihm klappt das System dann in den End-

zustand der Adsorption um. Dieser ist durch den starren Abstand der Katalysator-Atome vorgegeben (daher der Einfluß von Atomabständen auf katalytische Wirkungen — BEECK): Wenn in ihm die Schwächung der Bindung A—B schon bis zu völliger Auflösung geführt hat, haben wir Dissoziation, atomare Adsorption, wie im Falle des Wasserstoffs zwischen Nickelatomen. Die Resonanz geht dann so weit, daß die Elektronen des Wasserstoffs ganz in das Metall übergegangen sind und die getrennten Protonen übrigbleiben. Wenn eine so weitgehende Entfernung der Substratbruchstücke A und B voneinander nicht möglich ist, wie in unserem zweiten Beispiel des Äthylens, dann ist ihre Bindung im adsorbierten Zustand wenigstens stark aufgelockert, und es ist nur noch wenig Aktivierungsenergie nötig, um eine Reaktion in der Adsorptionsschicht herbeizuführen. Wie man sieht, liegt die Anwendung der Theorie auf die Katalyse darin, daß die Oberflächenatome des Katalysators, die ja freie Valenzen tragen müssen, wie freie Atome betrachtet werden. Tatsächlich ist es möglich, durch Vergleich der bekannten Bindungsfestigkeiten X—A, A—B und B—Y (etwa Ni—C und C=C) wenigstens die Abstufungen der Aktivierungsenergien innerhalb bestimmter Gruppen von Katalysen richtig wiederzugeben (BALANDIN). Zu einer quantitativen Vorausberechnung der Aktivierungsenergie, wie sie bei einfachen Gasreaktionen schon einigermaßen möglich ist (EYRING), reichen natürlich unsere Kenntnisse der Kraftgesetze an Katalysatoroberflächen im allgemeinen nicht aus. Doch können wir sagen, daß wir im Prinzip die gewöhnlichen Aktivierungskatalysen durch diese Auffassung verstehen gelernt haben. Wir werden weiter unten noch eine direkte Bestätigung kennenlernen.

Die zweite charakteristische Konstante der ARRHENIUSschen Gleichung ist das k , das im Prinzip die Bedeutung einer Frequenz haben muß, nämlich der Schwingungsfrequenz der aktiviert adsorbierten Molekeln. Wenn das zutrifft, muß grundsätzlich eine Berechnung der Absolutgeschwindigkeit einer Katalyse bei bekannter Aktivierungsenergie möglich sein, wenigstens solange die wahre Oberfläche des Katalysators bekannt ist. Für blanke metallische Oberflächen sind solche Absolutberechnungen tatsächlich durchgeführt worden, und zwar auf zwei Wegen, einmal dem hier gekennzeichneten, und zum andern nach einer statistischen Methode, die hier nicht erläutert werden kann («transition state method», EYRING). Von praktischer Wichtigkeit ist nun die Frage, ob dasselbe auch möglich ist für raue Oberflächen poröser oder stückiger Katalysatoren, wie sie in der Praxis meist vorkommen. Hier sind nun zwei Dinge interessant: einmal, daß tatsächlich der auf Grund der geometrischen Oberfläche berechnete Wert, unter Berücksichtigung einer Aufräumung bis auf das Zehnfache, eine obere Grenze für Katalysen-

geschwindigkeiten an solchen Oberflächen darstellt, und zum andern, daß viele Katalysen hinter diesem Wert weit zurückbleiben, und zwar um so weiter, je kleiner die Aktivierungswärme bei sonst vergleichbarem Reaktionstyp ist. Diese Erscheinung kompensiert bis zu einem gewissen Grade den Vorteil sehr kleiner Aktivierungsenergien.

Man hat sich das folgendermaßen zu erklären: Vielerlei Beobachtungen, insbesondere Vergleiche von Adsorption und Katalyse, Vergiftungserscheinungen und katalytische Selektivitäten, deuten darauf hin, daß für eine bestimmte Reaktion zumeist nicht die ganze Katalysatoroberfläche eines ungenutzten Kontakts wirksam ist, sondern nur bestimmte Bezirke derselben, die «aktiven Zentren» (TAYLOR) oder «aktiven Linien» (SCHWAB). Zwischen den verschiedenen Arten solcher Zentren oder Atomlagen in der Oberfläche bestehen nun Energieunterschiede, und zwar werden die energiereichsten Zentren die Aktivierungsenergie am meisten herabsetzen, die energieärmsten am wenigsten. Da nun statistisch die energiereichsten Zentren auch die seltensten sein müssen, ist es verständlich, daß an Katalysatoren oder für Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie viele Zentren wirksam sind, bei kleiner Aktivierungsenergie aber nur wenige, und dies erklärt den eben erwähnten Kompensationseffekt. Man kann sogar einen Schritt weitergehen und für Katalysatoren, die auf thermischem Wege formiert wurden, aus der quantitativen Beziehung zwischen Eigenenergie der Zentren (die der Aktivierungsenergie antiparallel ist) und ihrer Zahl die Herstellungstemperatur zurückzuberechnen, und kommt dabei in vielen Fällen zu guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen Verhältnissen (SCHWAB, CONSTABLE). Es scheint also auch das so schwierige und dunkle Gebiet der absoluten Katalysatoraktivität allmählich in den Kreis quantitativer Behandlung zu rücken.

Mischkatalysatoren

Die Mischkatalyse oder katalytische Verstärkung («promoter effect») ist eine der auffallendsten Erscheinungen insbesondere der heterogenen Katalyse. Ihre technische Bedeutung ist enorm, weil durch Mischung von Katalysatoren Effekte erzielt werden, die sowohl quantitativ über die der Komponenten hinausgehen, als auch sich qualitativ von ihnen unterscheiden können. Erinnert sei an die Vierstoffkatalysatoren, die ganz spezifisch die Benzinsynthese nach FISCHER-TROPSCH hervorbringen. Auch die wissenschaftliche Bedeutung dieser Erscheinung ist sehr groß, weil hier eine Möglichkeit einer systematischen Variation der Katalysatorsubstanz gegeben ist, aus der Zusammenhänge zwischen Stoffeigenschaften und Katalyse erschlossen werden können. Rein formal-systematisch können wir Mischkatalysatoren nach folgendem Schema einteilen:

	Nicht-metallische Stoffe	Nicht-metalle mit Metallen	Metalle
Heterogene Mischungen	1	2	3
Homogene Mischungen	4	5	6

Die praktisch bedeutsamste Gruppe ist *Gruppe 1*, heterogene Gemenge nichtmetallischer Stoffe, insbesondere Oxyde und Sulfide. Hierher gehört der Großteil der technischen Mischkatalysatoren der Oxydation und auch der Hydrierung (z. B. $ZnO - Cr_2O_3$). In der wissenschaftlichen Erforschung dieser Systeme hat sich auch wieder, nachdem ein ungeheures empirisches Material zu keinerlei systematischen Gesichtspunkten geführt hatte, die Verfolgung der Aktivierungsenergien als besonders aufschlußreich erwiesen. An einer einfachen Modellreaktion, dem Zerfall von N_2O (SCHWAB) konnte gezeigt werden, daß, von Anomalien abgesehen, drei Hauptfälle unterschieden werden können: a) *A d d i t i v i t ä t* der Wirkung, wobei dann die Aktivierungsenergie des Mischkatalysators zwischen denjenigen der Komponenten liegt; b) *s t r u k t u r e l l e* Verstärkung, wobei eine an sich wenig wirksame Komponente dahin wirkt, daß die Dispersität und Oberflächenentwicklung der wirksameren Komponente während des Herstellungsverfahrens und während der Katalyse erhalten bleibt; die Aktivierungsenergie ist dann diejenige der wirksameren Komponente; und c) *s y n e r g e t i s c h e* Verstärkung, d. h. eine Wirkung, die weit über die der Einzelkomponenten hinausgeht und bei der die Aktivierungsenergie kleiner ist als an jeder der Komponenten. In diesem letzten Fall muß man sich vorstellen, daß an den Phasengrenzen, wo beide Stoffe zusammenwirken, neuartige aktive Zentren neuen chemischen Charakters mit besonderer Wirksamkeit entstanden sind. Sehr aufschlußreich sind hier Versuche von HÜTTRIG, wonach das Auftreten dieser Zentren mit einer analytisch noch nicht faßbaren Vorstufe der chemischen Vereinigung der Komponenten zusammenfällt.

Der wichtigste Vertreter der *Gruppe 2*, der Mischungen von Oxyden usw. mit Metallen, ist der technische Ammoniak-Kontakt von MITTASCH, $Fe - Al_2O_3 - K_2O$. Hier haben eingehende, insbesondere röntgenographische und kinetische Untersuchungen von verschiedenen Seiten ergeben, daß die Rolle der Oxyde einfach darin besteht, die Rekristallisation des metallischen Eisens, das über ein intermediäres Nitrid als «aktiviert adsorbierte» Stufe katalysiert, zu verhindern. Tatsächlich ist auch die Aktivierungsenergie des Katalysators der des reinen Eisens gleich; wir haben rein strukturelle Verstärkung vor uns. Von hier ist nur ein Schritt zu den verbreiteten «Trägerwirkungen», wo ein inaktiver Stoff, wie Bimsstein, dazu dient, die Oberfläche der auf ihm niedergeschlagenen Metalle zu vergrößern.

Gruppe 3: Heterogene Metallmischungen zeigen ebenfalls oft Verstärkerwirkungen. Hierher gehören die Nickel-Kupfer-Katalysatoren der Hydrierung. MITTASCH konnte zeigen, daß die Verstärkerwirkung bei Metallpaaren mit kompliziertem Zustandsdiagramm nur in den mehrphasigen Gebieten und nicht in den homogenen Phasen auftritt, was wieder auf die ausgezeichnete Beschaffenheit der Phasengrenzen hinweist.

Über homogene Mischkatalysatoren, die in der Technik keine Rolle spielen, ist bedeutend weniger bekannt. In *Gruppe 4*, Mischkatalysatoren aus Oxyden u. dgl., haben wir z. B. den Mischkatalysator $Fe_2O_3 - Al_2O_3$, der nach ECKELI für die Co-Verbrennung eine systematische Herabsetzung der Aktivierungsenergie des Fe_2O_3 durch Zuschlag von Al_2O_3 zeigt, solange die Löslichkeitsgrenze nicht überschritten wird. Man hat dies mit den veränderten Abstandsverhältnissen in Zusammenhang gebracht, jedoch ist dieser Schluß anfechtbar. Für die Absolutgeschwindigkeiten gilt hier wieder das oben erwähnte Prinzip der Kompensation kleiner Aktivierungsenergien durch kleine Aktivitäten. Für homogene *S a l z m i s c h u n g e n* (SCHWAB) hat sich an Beispielen zeigen lassen, daß einfache Mischkristallbildung isomorpher Stoffe nicht zur Verstärkerwirkung führt, daß dagegen Verbindungs- (Komplexsalz) -Bildung zu erheblich erniedrigter Aktivierungsenergie führen kann.

Zu *Gruppe 5*, den Mischungen von Oxyden (Carbiden, Nitriden) mit Metallen, hat man die theoretisch sehr wichtigen Defekt- oder Überschußgitter zu rechnen, z. B. Eisen, das Kohlenstoff gelöst enthält und daher als homogene Mischung von Eisen und Eisencarbid aufgefaßt werden kann, oder Kupfer, das Sauerstoff, oder Palladium, das Wasserstoff gelöst enthält. Die Bedeutung dieser Systeme liegt darin, daß nach C. WAGNER die gelösten Atome Zwischenstufen der katalytischen Reaktion sind, also im Sinne des oben für atomar adsorbierten Wasserstoff Ausgeführten als aktiviert adsorbierter oder richtiger sorbierter Zustand anzusehen sind. Da hier die Leitfähigkeit des Metalls von der Konzentration der gelösten Atome abhängt, indem diese entweder Zwischengitterplätze besetzen und so die Leitung behindern oder das Auftreten von Lücken im Metallgitter und damit erhöhte Leitfähigkeit bewirken, besteht hier einmalig die Möglichkeit, die Konzentration der Zwischenstoffe quantitativ zu erfassen und zu verfolgen.

Gruppe 6, die das weite Gebiet der Legierungskatalyse erfaßt, hat neuerdings zu besonders interessanten Aufschlüssen über den Mechanismus der Metallkatalyse geführt (SCHWAB). Es gibt eine bestimmte große Gruppe von Metallegierungen, die sog. HUME-ROTHERY-Legierungen, z. B. Messing und Bronze, die durch rein metallische Bindung, d. h. durch das Gas der frei beweglichen Elek-

tronen, zusammengehalten werden. Wir sind in diesen Legierungen durch die Quantenmechanik (MOTT, JONES) ziemlich genau darüber unterrichtet, bis zu welchem Grade das Band der erlaubten Energieniveaus der Elektronen im Metall jeweils tatsächlich von Elektronen erfüllt ist. Die Aktivierungsenergie einer Dehydrierungsreaktion, die von solchen Legierungen katalysiert wird, nimmt nun immer zu, wenn durch Zunahme der Konzentration der höherwertigen Komponente der Besetzungsgrad des Energiebandes zunimmt, bis zu dem Punkt, wo eine neue Phase sich ausscheidet. Gehen wir dann zu der neuen Phase über, so nimmt die Aktivierungsenergie zu, wenn in dem neuen Gitter der Besetzungsgrad des Bandes größer ist, und sie nimmt ab, wenn er kleiner ist. Dies gibt nun einen direkten Hinweis darauf, wozu eigentlich die thermische Aktivierungsenergie verbraucht wird: Offenbar müssen Elektronen aus dem Substrat in das Metallgitter eintreten, und sie können das um so leichter (kleine Aktivierungsenergie), je mehr freie Niveaus das Energieband noch aufweist.

Eine solche Aufnahme von Valenzelektronen aus einer homöopolaren Bindung in das Metall bedeutet aber nichts anderes als Lösung dieser (schon geschwächten) Bindung und Herstellung von Bindungen Metall-Substratbruchstücke, also Bindungen $X-A$ und $Y-B$, wie wir oben sagten. Dies ist wohl der direkte kinetische Beweis für die in diesem Aufsatz mehrfach vorgetragene Auffassung von der Kontakt-Aktivierung. Man wird nicht fehlgehen, wenn man vermutet, daß derselbe Gesichtspunkt, der hier an homogenen Mischungen quantitativ durchgeführt werden konnte, auch auf die Phasengrenzen heterogener Mischkatalysatoren übertragbar ist. Auch in

ihnen wird in einer Grenzschicht eine wechselseitige Veränderung der Elektronendichten der Komponenten eintreten. Die Durchführung dieser Übertragung, insbesondere auf nichtmetallische Katalysatoren, liegt natürlich noch in der Zukunft, aber es steht zu hoffen, daß auf diesem Wege eine speziellere Vorstellung über die neuartigen Zentren der Phasengrenze erreicht werden kann.

Schluß

Es gibt noch viele spezielle Erscheinungsformen der Katalyse, die wir in diesem Aufsatz absichtlich nicht besprochen haben, um den Raum nicht zu überschreiten und die Hauptzüge der neueren Entwicklung deutlicher hervortreten zu lassen, so die katalytische Spezifität und Selektivität, die Autokatalyse, die Vergiftungserscheinungen u. a. m. Aber wir hoffen, daß auf diese Weise besser klargeworden ist, in welcher Richtung die Entwicklung gegangen ist: Ausgehend von einer exakten kinetischen Analyse der katalytischen Reaktionen ist man schrittweise zunächst zu dem zwischenmolekularen Mechanismus der Katalyse vorgedrungen, d. h. zu der Beantwortung der Frage, welche Molekeln und in welchem Zustand an der Reaktion teilnehmen, und von da aus durch Studium der verschiedenen Materialeinflüsse zum innermolekularen Mechanismus, d. h. zu Aussagen darüber, welches die inneren Veränderungen der Molekeln sind, die sie bei der Katalyse durchlaufen. Diese allgemeinen Vorstellungen müssen nun im einzelnen ausgebaut werden, damit sie einmal zu einer relativen Beherrschung des ganzen Erscheinungsgebietes führen, aber es ist wohl schon zu sehen, daß der Weg dahin vorgezeichnet ist.