

Feierliche Rektoratsübergabe  
der  
Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg

am 29. November 1951

# Festrede

des neuen Rektors

Professor Dr. rer. nat. h. c. Dr. phil. Iwan N. Stranski

Einen chemischen Vorgang beschreibt man, indem man die Ausgangsstoffe, die beim Vorgang verschwinden, und die entstehenden Stoffe in der Form einer Gleichung angibt. Schon frühzeitig hatte man die Beobachtung gemacht, daß gewisse Stoffe, die am chemischen Umsatz selbst unbeteiligt bleiben, also weder verbraucht noch sonst verändert werden, doch den Umsatz beschleunigen können oder gar erst ermöglichen. Diese Stoffe können hierbei als fester oder flüssiger Körper oder aber auch in molekularer Verteilung vorliegen.

Der berühmte schwedische Chemiker *Berzelius* war der erste, der das Gemeinsame in allen diesen Vorgängen erkannte. Im Jahre 1835 gab er der Beeinflussung von Reaktionen durch einen derartigen Fremdkörper den Namen Katalyse, dem Fremdkörper selbst den Namen Katalysator.

Welches war aber zu jener Zeit der Stand der Kenntnisse in Physik und Chemie? Reichte er aus, um Verwunderung auszulösen und sinnvolle Fragen zu stellen? Beides ist Vorbedingung für die erfolgreiche Klärung eines Problems.

Die Alchemie war zu jener Zeit schon längst überwunden und damit der Glaube an den Stein der Weisen, mit dem ein Katalysator gewissermaßen zu vergleichen wäre. Insbesondere die Erfolge der analytischen Chemie hatten zu dem Satze von der Erhaltung der Masse und dem Begriff der chemischen Elemente geführt. Aus Elementen sollten alle Stoffe aufgebaut sein, und die Elemente selbst galten als unwandelbar. Um die Wende des 18. Jahrhunderts erkannte man, daß die chemischen Verbindungen ihre eigentümliche konstante Zusammensetzung haben. Das 19. Jahrhundert begann mit der Neuaufstellung der Atomtheorie im naturwissenschaftlichen Gewand durch den Engländer *Dalton*.

Der neuen Atomtheorie gelang es, in kurzen Abständen wichtige Zusammenhänge aufzudecken und die sich ständig häufenden chemischen Tatsachen mit Hilfe der Symbolik, deren wir uns heute bedienen, sehr erfolgreich zu ordnen. Wir treffen auch frühzeitig auf richtige Meinungen, die auf der Atomtheorie fußen und die Vorgänge der Katalyse zum Gegenstand haben. So werden Zwischenreaktionen mit der Eigenschaft der Reversibilität vorgeschlagen. Es wird auch die Meinung geäußert, daß der Katalysator einfach mit einem Schmiermittel zu vergleichen sei, usw.

Außer diesen richtigen Gedanken wurden, zum Teil von den gleichen Autoren, Ideen geäußert, die bei der weiteren Entwicklung wegen ihrer Belanglosigkeit einfach wegfallen mußten. Richtige Gedanken bleiben aber meistens auch unbeachtet und unfruchtbar, wenn sie vor Auffindung der Prinzipien ausgesprochen werden, die ihre Aussonderung aus der Menge belangloser und irriger Deutungen erlauben.

Solche Prinzipien fehlten in der Tat. Die Wärmelehre war noch nicht begründet. Es herrschte keine Klarheit über die Wärme selbst, die noch immer als eine Art Materie aufgefaßt wurde. Es fehlte auch eine Ausbildung der physikalischen Seite der Atomtheorie, was wiederum mit der Unkenntnis der Natur der Wärme zusammenhing.

Im Jahre 1842 kam der deutsche Arzt R. Mayer über einen wenig überzeugenden Gedankenweg zu einer sehr klaren Formulierung des Prinzips der Erhaltung der Energie (des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre). Energie kann danach weder erzeugt noch zerstört werden, sondern nur von einer Form in eine andere übergehen. Wenn z. B. Wärme (deren energetischen Charakter Mayer ebenfalls klarlegte) durch Aufwand von Arbeit entsteht, so muß auch ein ganz bestimmtes unveränderliches Verhältnis zwischen verbrauchter mechanischer Energie und entstandener Wärmemenge bestehen. (Derartige Äquivalente sind verschieden von 1 nur deshalb, weil man die verschiedenen Energiemengen in verschiedenen Einheiten mißt.)

Das Energieprinzip setzte sich erst durch, als die genauen Messungen des englischen Bierbrauers Joule und die klaren Darlegungen des deutschen Arztes Helmholtz bekannt wurden. Interessant ist es allenfalls, daß das Energieprinzip von Außenseitern erkannt und geprüft worden ist. Mayer selbst ließ sich durch unübersichtliche physiologische Beobachtungen leiten, um aber dann erstmalig die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen von Gasen bei konstantem Volumen und konstantem Druck richtig zu deuten. Joule ließ sich von religiösen Betrachtungen leiten. Für ihn war es einleuchtend, daß die Energie göttlichen Ursprungs ist und durch menschliche Eingriffe weder geschaffen noch zerstört werden könne. Freilich bleibt es unklar, ob Joule durch das Experiment feststellen wollte, ob Gott sich mit einem einmaligen Schaffungsakt begnügt hat oder noch immer Änderungen vornimmt, die auch während des Experimentierens eines Physikers stattfinden könnten.

Das Energieprinzip konnte zwar nichts Positives zum Problem der Katalyse beitragen. Immerhin war aber nunmehr klar, daß der Katalysator, da er selbst und damit auch sein Energie-Inhalt unverändert bleiben, selbst dem System keine Energie beisteuern kann. Denkbar blieb es aber, daß der Katalysator eine Energieänderung auf Kosten etwa der Umgebung bewirken könnte. Zum Vergleich sei folgende Überlegung angestellt: Die Mechanik (für die der Temperaturbegriff fremd ist) belehrt uns darüber, weshalb ein schwerer Gegenstand zur Erde fällt. Vom Standpunkt des Energieprinzips wäre es jedoch zulässig, daß derselbe schwere Gegenstand spontan einen Sprung macht, natürlich unter Aufbringung der dazu erforderlichen kine-

tischen Energie, etwa auf Kosten seiner eigenen Wärme oder der Wärme der Umgebung.

Erst der zweite Hauptsatz der Wärmelehre konnte uns weiterführen. In korrekter Form wurde dieser Satz von R. Clausius formuliert (1850/51), indem er dazu das bereits von S. Carnot (1824) entwickelte Modell einer ideal reversibel arbeitenden Wärme-Kraftmaschine verwandte. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte fast gleichzeitig W. Thomson in England.

In der Natur spielen sich ständig Vorgänge verschiedenster Art ab. Die Richtung der freiwillig oder spontan erfolgenden Vorgänge ist vorgegeben: Wärme geht z. B. spontan von Körpern höherer Temperatur zu Körpern tieferer Temperatur über; ein Gas dehnt sich spontan beliebig aus usw. Solche Vorgänge können wir einspannen, um Arbeit zu gewinnen, und wir müssen Arbeit leisten, um solche Vorgänge rückgängig zu machen. Aber nur wenn man diese Vorgänge reversibel, d. h. unendlich langsam leitet, kann man sie vollkommen rückgängig machen, spurlos auswischen. Dieses Ergebnis läßt sich auch folgendermaßen formulieren. Es ist unmöglich, eine Maschine herzustellen, die weiter nichts bewirkt, als daß sie Wärme einem Wärmebehälter entzieht und dafür ein Gewicht hebt. Sie ist unter dem Namen Perpetuum mobile zweiter Art bekannt, und die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art kann als der Inhalt des zweiten Hauptsatzes betrachtet werden.

Wir wollen hier noch eine weitere Formulierung des Hauptsatzes erwähnen, die neuerdings bevorzugt wird und die ebenfalls auf Clausius zurückgeht. Er konnte nämlich eine Wärmefunktion, von ihm Entropie benannt, finden, die die bequeme Eigenschaft besitzt, in energetisch abgeschlossenem System solange anzuwachsen, als spontan verlaufende Vorgänge sich abspielen. Das Gleichgewicht eines solchen Systems ist dann durch die Bedingung gegeben, daß die Entropie ein Maximum erreicht. Da Entropieänderungen (heutzutage auch Absolutwerte der Entropie) zu berechnen sind, lassen sich die Gleichgewichtsbedingungen eines jeden Systems rechnerisch ermitteln.

Der eigentliche Grund für die Anführung des Entropie-Begriffes an dieser Stelle ist jedoch durch die weitere Entwicklung dieses Begriffes durch Boltzmann gegeben. Für das Folgende ist nämlich bedeutungsvoll, daß L. Boltzmann zeigen konnte, daß die Entropie sich als Wahrscheinlichkeitsfunktion darstellen läßt. Wenn ein System eine spontane Änderung erfährt, so bedeutet das nach Boltzmann, daß es von einem Zustande geringerer Wahrscheinlichkeit zu einem Zustande größerer Wahrscheinlichkeit übergeht. Betrachten wir noch einmal das vorhin besprochene spontane Aufspringen eines schweren Gegenstandes. Nach dem zweiten Hauptsatz in der Fassung von Clausius und Thomson ist der Vorgang unmöglich, da er mit einer Entropieabnahme verknüpft ist bzw. die Realisierung eines Perpetuum mobile zweiter Art bedeuten würde. Nach Boltzmann wäre der Vorgang zwar möglich, aber höchst unwahrscheinlich. Bei einem Kreidestück von einigen Zehntel Gramm dürften im Mittel zwischen zwei solchen Aufsprüngen Zeiten vergehen, gegen die das zur Zeit geschätzte Alter des Weltalls zu vernach-

lässigen wäre. Bei Teilchen von der Größe der Bakterien werden aber derartige Bewegungen mikroskopisch sichtbar.

Der zweite Hauptsatz wurde erst im Jahre 1899 von Ostwald zur Diskussion katalytischer Vorgänge herangezogen. Befindet sich ein System im Gleichgewicht, so darf ein hineingebrachter Katalysator am Gleichgewicht nichts ändern. Denn sonst könnte man ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren. So kam man zu der Erkenntnis, daß nur solche Systeme, die ohnehin spontan reagieren (die tatsächliche Geschwindigkeit spielt hierbei keine Rolle; sie kann unmeßbar klein sein), durch einen Katalysator beeinflusst werden können. Katalysatoren können nur Reaktionsgeschwindigkeiten ändern, nicht aber Gleichgewichtszustände verschieben oder Affinitäten beeinflussen. Eine weitere Aussage betrifft die unmittelbare Umgebung eines Gleichgewichtszustandes. Wenn ein Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit in einer Richtung ändert, so muß unbedingt auch die Geschwindigkeit in der umgekehrten Richtung vom gleichen Katalysator beeinflusst werden. Denn nur unter dieser Bedingung kann das Gleichgewicht erhalten bleiben.

In diesen Folgerungen erschöpft sich der Beitrag, den die Thermodynamik zum Problem der Katalyse geleistet hat. Die Thermodynamik schließt sich selbst von einer Anwendung auf katalytische Probleme aus. Die Katalyse erscheint nunmehr klar als reines Geschwindigkeitsproblem, während die thermodynamischen Methoden prinzipiell nur auf Gleichgewichtsprobleme anwendbar sind.

Es war klar, daß nur neue Einzelheiten über die zwischen den Molekülen und Atomen wirkenden Kräfte eine Klärung der katalytischen Vorgänge bringen konnten. Mit der Aufstellung der kinetischen Gastheorie durch Clausius im Jahre 1857 setzte auch die eigentliche theoretische Behandlung katalytischer Vorgänge ein, die bis heute charakteristisch für das Gebiet geblieben ist. Schon früher waren gaskinetische Überlegungen angestellt worden, die bemerkenswerter Weise in Vergessenheit geraten oder vollkommen unbekannt geblieben waren. Hierbei denke ich insbesondere an die rund 120 Jahre vorher durchgeführten Berechnungen von Daniel Bernoulli.

In der ersten Betrachtung von Clausius wird das Gas als ein Haufen sich frei in vollkommener Unordnung bewegender Moleküle betrachtet. Das Eigenvolumen der Moleküle und die zwischen den Molekülen wirksamen Kräfte werden vernachlässigt. Dichte und Druck des Gases ergeben dann direkt die mittlere Geschwindigkeit eines einzelnen Moleküls. Bei Zimmertemperatur beträgt diese für Wasserstoff etwa 2 km/sek, für Sauerstoff etwa 0,5 km/sek. Das waren unerwartet hohe Werte, die man nicht mit der sehr langsamen gegenseitigen Durchdringung von Gasen zusammenreimen konnte.

Diesen Einwand konnte Clausius leicht entkräften. Die Moleküle haben ein zwar nur sehr kleines, doch endliches Eigenvolumen. Sie haben auch im Mittel hohe Geschwindigkeiten, stoßen aber oft aufeinander, so daß sie tatsächlich doch nur langsam vom Fleck kommen. Um dies zu begründen,

führte Clausius den Begriff der freien Weglänge ein, das ist die Strecke, die ein Molekül zwischen zwei aufeinander folgender Zusammenstöße zurücklegt.

Der Berechnung der mittleren freien Weglänge geht unmittelbar die Berechnung der mittleren Stoßzahl voraus, das ist die Anzahl von Stößen, die ein einzelnes Molekül in der Zeiteinheit im Mittel erfährt. Diese Zahl mal der halben Molekül-Konzentration liefert die Gesamtzahl an Stößen, die in der Zeit und Volumeneinheit stattfinden. Es lag zunächst nahe, in der Gesamtzahl an Stößen ein Maß für die Geschwindigkeit einer evtl. stattfindenden bimolekularen Reaktion zu sehen und sie deshalb mit den experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten zu vergleichen. Das Ergebnis war mindestens in zwei Punkten sehr unbefriedigend. Einmal ergab sich die so theoretisch ermittelte Geschwindigkeit um viele Zehnerpotenzen zu groß, und zum andern ergab sich auch eine ganz falsche Temperaturabhängigkeit. Die theoretische Temperaturabhängigkeit ist sehr gering, nämlich proportional zur Wurzel aus der Absoluttemperatur. Experimentell nehmen hingegen fast alle Reaktionsgeschwindigkeiten exponentiell mit der Temperatur zu, d. h. außerordentlich stark. Es wurden zwar verschiedene Ursachen für diese Diskrepanz in Betracht gezogen, die Frage blieb aber ungeklärt.

Als Begründer der chemischen Kinetik auf molekulartheoretischer Grundlage müssen wir unzweifelhaft van t'Hoff nennen (1884). Ihm verdanken wir die Systematisierung der wichtigsten Reaktionstypen und die Erkenntnis, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nichts mit der Bruttoformel zu tun hat. Bedeutungsvoll sind auch die sich daran anschließenden Arbeiten von Arrhenius. Ihm verdanken wir die empirisch erschlossene Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur. Von Arrhenius stammt auch der Begriff der Aktivierungsenergie. Darunter versteht man die Energie, die ein Molekül im voraus benötigt, um bei einem Zusammenstoß reagieren zu können. Die Gleichung von Arrhenius begann aber erst zwanzig Jahre später eine wichtige Rolle zu spielen.

In der Anwendung kinetischer Rechenmethoden auf chemische Probleme trat eine ziemlich lange Pause ein. Um so erfolgreicher gestaltete sich zu dieser Zeit die Anwendung der Thermodynamik auf Gleichgewichtsprobleme. Von den erbitterten Gegnern der kinetischen Gastheorie wurde die Thermodynamik als Muster einer phänomenologischen und überhaupt einer jeglichen Theorie hingestellt. Die gesamte atomistische Auffassung kam allmählich aus der Mode, um so mehr, als sich an die Spitze der Gegner Leute wie Wilhelm Ostwald in Leipzig und Ernst Mach in Wien stellten. Es war so weit gekommen, daß Chemiker und Physiker, die halbwegs auf Anstand hielten, es vermieden, von Atom- und Molekulargewichten zu sprechen, und statt dessen lieber Namen wie Äquivalentgewichte gebrauchten.

Es wäre jedoch überspitzt, die eingetretene Pause in der Entwicklung der chemischen Kinetik nur mit dem Kampf gegen die Atomistik zu erklären,

so erbittert der Kampf auch geführt wurde; auf das Konto dieser Auseinandersetzungen führen einige den Selbstmord von Boltzmann zurück. Gleichgewichtsuntersuchungen standen eben im Vordergrund des Interesses. Wichtiger erschien das Endergebnis eines Vorgängers als der dabei beschrittene Weg und die erforderliche Zeit. Dazu ist aber keine Methode geeigneter als die Thermodynamik. Faszinierend wirkten auch die großen Erfolge, erzielt durch die Übertragung thermodynamischer Methoden auf physikalisch-chemische Probleme. Hier wären in erster Linie die Namen von Helmholtz, van't Hoff, Planck und Nernst zu nennen. Hierher gehört vor allem auch der Name von Gibbs, dessen Arbeiten aus äußeren Gründen ebenfalls jahrzehntelang unbeachtet blieben.

In der Zwischenzeit verzeichnete der Ausbau der kinetischen Theorie immerhin bemerkenswerte Erfolge. In England hatte Maxwell die grundlegende Formel für die Geschwindigkeitsverteilung abgeleitet. Boltzmann lieferte den allgemeinen Energie-Gleichverteilungssatz und zeigte den Zusammenhang von Entropie und Wahrscheinlichkeit. Loschmidt hatte erstmalig die Anzahl der Moleküle eines Gramm-Mols mit ziemlicher Annäherung ermittelt. Diese Zahl bekam ihm zu Ehren später den Namen „Loschmidtsche Zahl“. Die Gegnerschaft zur kinetischen Theorie brach aber erst zusammen auf Grund der Entdeckung ganz neuartiger Erscheinungen. Hier seien genannt die Ergebnisse von Durchdringungsversuchen mit Elektronen, die Entdeckung der Röntgenstrahlen und der Radioaktivität. Ferner ist die Kolloid-Physik zu erwähnen, der es gelang, die Verteilung sichtbarer Schwebepartikelchen im Schwerfeld zu studieren. Insbesondere die Erscheinungen der Radioaktivität und der Optik einschließlich Röntgenoptik bewiesen die Realität der Atome, und darüber hinaus lieferten sie die Grundlagen für die experimentellen Methoden, um die Strukturen von Kristallen (von Laue) und von einzelnen Atomen (Rutherford) bis ins feinste zu erforschen.

Das Jahr 1900 ist das Geburtsjahr der Planckschen Quantentheorie, die in der Folgezeit auch die kinetische Theorie grundlegend reformierte. Es war mehr als eine Unbequemlichkeit geworden, die Bewegungsmöglichkeiten eines Moleküls, die Freiheitsgrade, als gleichberechtigt zu zählen, wie es der Energie-Gleichverteilungssatz von Boltzmann postulierte. Man konnte damit nicht einmal die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen von Gasen erklären, schon gar nicht aber das vollständige Verschwinden der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen.

Die große Umwälzung in der Physik, die die Schaffung einer Theorie des Atom- und Kernbaus ermöglichte, begann mit einer sehr einfachen Berechnung. Planck berechnete die mittlere Energie eines idealisierten elementaren Oszillators als Funktion von Temperatur und Frequenz. Die neuartige Annahme bestand darin, daß nur quantenhafte, sprunghafte Energieänderungen des Oszillators erlaubt waren. Die Ausdehnung der Planckschen Theorie auf die hier angeschnittenen Probleme verdanken wir jedoch vor allem Einstein.

Die chemische Kinetik wurde wieder aktueller, als die Experimentatoren sich im voraus auf möglichst einfache, sauber durchführbare Reaktionen beschränkten. Das sind vor allem die Reaktionen, die sich in der Gasphase abspielen. Hier wären zu nennen die Arbeiten von Bodenstein, Christiansen, Lindemann.

Für die Technik andererseits waren die heterogenen Reaktionen von größerer Bedeutung. Auch hier seien einige Namen genannt: Sabatier, Hinshelwood, Hedvall und Hüttig sowie die großangelegten systematischen Untersuchungen bei der I. G. unter Leitung von Mittasch. Durch sorgfältiges Studium einzelner Reaktionen wurden zum Teil neuartige Mechanismen erschlossen, zum Teil bereits vermutete Zusammenhänge bestätigt.

Die stöchiometrischen Bilanzgleichungen spiegeln, wie bereits erwähnt, nur in allerseltensten Fällen den tatsächlichen Ablauf der Reaktionen wider. Dies hat viele Gründe. Die stöchiometrischen Bilanzgleichungen täuschen ein gleichzeitiges Zusammentreffen einer Vielzahl von Molekülen vor. Polymolekulare Zusammenstöße sind aber statistisch benachteiligt, und diese Benachteiligung steigt steil mit der Zahl der beteiligten Moleküle an. Zweierstöße sind wiederum in Hinblick auf die Bildung eines Associates benachteiligt; die beim Zusammenstoß angehäufte Energie überwiegt nämlich die Dissoziationsenergie des neu zu bildenden Komplexes. Ohne Wegnahme eines Teils der Energie durch einen dritten Partner müßte deshalb das Assoziat wieder auseinanderfliegen. Die Reaktion ist dann in Wirklichkeit trimolekular.

Als besonders schwerwiegend stellte sich jedoch für die Mehrzahl von Fällen die bereits von Arrhenius diskutierte Ursache heraus, daß nur wenige der zusammentreffenden Moleküle auch tatsächlich reagieren. Danach soll die Vorstufe der Reaktion ein energieverbrauchender Vorgang sein, d. h. es können nur energiereiche oder sogenannte aktivierte Moleküle dazu befähigt sein. Der Boltzmannsche Satz liefert uns dann direkt die von Arrhenius angegebene Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  einer chemischen Reaktion:

$$v = k \cdot c_1 \cdot c_2 = k^+ \cdot c_1 \cdot c_2^+ = k^+ \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot e^{-\varphi/kT};$$

$$\ln k = \ln k^+ - \varphi/kT.$$

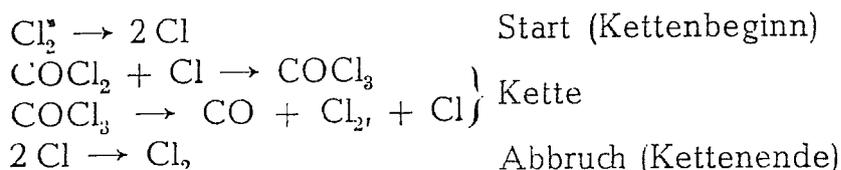
Freilich ist nicht immer  $k^+$  eine unempfindliche Temperaturfunktion wie etwa beim Zweierstoß, und deshalb erhalten wir bei Vernachlässigung dieser Abhängigkeit keine richtigen Werte für die Aktivierungsenergie  $\varphi$ . Diese Fehlerquelle wurde insbesondere zu Anfang oft übersehen.

Hier mögen einige typische Fälle, die zur Einführung der Begriffe der Autokatalyse und der Kettenreaktion führten, besprochen werden.

Fall (1) stellt den von Bodenstein und Christiansen aufgeklärten thermischen Zerfall von Phosgen (bei etwa 400 °C) dar, dessen Geschwindigkeit durch die Beziehung

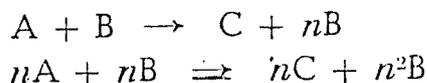
$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = -k \cdot [\text{COCl}_2] \cdot \sqrt{[\text{Cl}_2]}$$

gut wiedergegeben und durch folgenden Mechanismus gedeutet wird:



Hiermit ist zugleich ein Beispiel für die Autokatalyse gegeben. Bei Abwesenheit von  $\text{Cl}_2$  ist die Geschwindigkeit Null. Es muß bereits eine Spur von  $\text{Cl}_2$  vorhanden sein, damit die Reaktion überhaupt beginnt. Das Chlor, das als Katalysator wirkt, wird durch die Reaktion selbst erzeugt. Gleichzeitig hat man hier auch ein Beispiel für eine Kettenreaktion. Der Anfang zweier Ketten ist durch den Zerfall einer  $\text{Cl}_2$ -Molekel gegeben, ihr Ende durch die Wiedervereinigung von 2 Cl-Atomen. Die Länge einer Kette ist durch die Anzahl von Elementar-Reaktionen gegeben, die eine einzelne einatomige Cl-Molekel verursacht.

Eine wichtige weitere Erkenntnis verdankt man dem Russen Semjonow, der den Begriff der Kettenverzweigung einführte. Fall (2) stellt ein schematisiertes Beispiel dafür dar:



Explosive Gemische können bei tieferen Temperaturen noch nicht reagieren. Die Erklärung ist damit gegeben, daß die kinetische Energie der Moleküle dann noch nicht ausreicht, um die Aktivierungsenergie für die Startreaktion zu decken. Mit steigender Temperatur steigt jedoch die Geschwindigkeit der Startreaktion exponentiell an und damit auch die der sich anschließenden Kettenverzweigungsreaktionen, so daß es bald zur Explosion kommt. Die Explosionstemperatur ist in erster Linie durch die Größe der Aktivierungsenergie bedingt.

Dieser Fall entspricht übrigens auch den Vorgängen in der Uranbombe. Anstelle von B wäre hierbei ein Neutron zu setzen.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitete die Aufklärung der negativen Katalyse. Zunächst war man der Meinung, daß sie allein in der Beseitigung eines positiven Katalysators, etwa durch Blockierung von aktiven Zentren eines kristallinen Katalysators, besteht. Die Blockierung oder Vergiftung kann auch durch die Reaktionspartner selbst hervorgerufen werden. Man kann sie daher gelegentlich durch eine bloße Konzentrationsvariierung umgehen. Wichtig ist der Fall, daß eine negative Katalyse auch durch einen positiv wirkenden Katalysator vorgetäuscht werden kann. Dieser Fall ist bei Kettenreaktionen verwirklicht, wenn die Reaktionen, die zum Kettenabbruch, also zu einer Kettenverkürzung führen, beschleunigt werden. Das ist die heutige gültige Erklärung für die Wirksamkeit der Davyschen Lampe, bei der der Kettenabbruch an der Oberfläche des Drahtnetzes stattfindet. In ähnlicher Weise werden auch vorzeitige Explosionen bei Verbrennungsmotoren durch die sogenannten Antiklopfmittel vermieden. In voller Analogie dazu wird auch die Auslösung von Atombombenexplosionen reguliert.

Gesondert möge nochmals der Fall der heterogenen Katalyse besprochen werden, trotzdem er im vorliegenden Fall bereits mit behandelt ist.

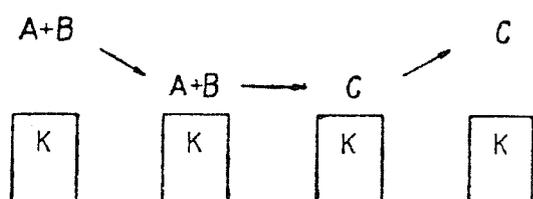


Abb. 1

In Abb. 1 ist schematisch die Wirksamkeit eines heterogenen Katalysators dargestellt. Dieses Schema ist bereits frühzeitig benutzt worden. Obgleich in ihm das Prinzip einer Kettenreaktion mit einbegriffen ist, wurde die Bedeutung des Prinzips erst verhältnismäßig

spät (1913) bei homogenen Gasreaktionen von **Bodenstein** klar erkannt und mit dem Namen Kettenreaktion gekennzeichnet.

Die Wirkungsweise der heterogenen Katalysatoren ist erst in den zwanziger Jahren geklärt worden. Durch den festen oder flüssigen Katalysator, der etwa in eine Gasphase eingeführt wird, werden neue Reaktionswege eröffnet. Alle diese Wege sind umständlicher als die in der Gasphase bereits vorhandenen. Indem man an die höhere Dichte des adsorbierten Stoffes an der Grenzfläche dachte, glaubte man zunächst, daß die Katalyse mit dem häufigeren Zusammenstoß innerhalb der verdichteten Adsorptionsschicht erklärt werden könne. **Polanyi** war einer der ersten, der den richtigen Zusammenhang erkannte. Nicht die geringe Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit ist maßgebend, sondern die Erniedrigung der Aktivierungsenergie an den wirksamen Grenzflächen. Daß die Wirksamkeit einer kristallinen Fläche sich auf verhältnismäßig wenige Bezirke derselben beschränkt, war eine weitere Erkenntnis von besonders technischer Bedeutung, die man **Taylor** verdankt. Sie wurde dann insbesondere von **Schwab** und **Pietsch** vertieft und begrifflich detailliert.

Im Zusammenhang mit der heterogenen Katalyse war es von größter Wichtigkeit, den einfachsten Fall einer solchen Katalyse, nämlich der Keimbildung in übersättigten Phasen, theoretisch zu klären. Eine weitere Aufgabe stellte das Wachstum von festen Stoffen aus Dampf oder Lösung, speziell das Wachstum eines einzelnen Kristalls.

Beobachtungen, daß übersättigte Dämpfe und Lösungen ungewöhnlich lange haltbar sein können, und daß eine Ausscheidung erst durch eingebrachte Splitter der zu bildenden neuen Phase hervorgerufen wird, sind bereits vor 200 Jahren gemacht worden. Auch Fremdkörper, Staubpartikel und Ionen können die Ausscheidungen beschleunigen. **Ostwald** betrachtete diese Überschreitungserscheinungen und ihre Aufhebung als eines der wichtigsten Kapitel der Katalyse und widmete ihnen seine besondere Aufmerksamkeit. Diese Überschreitungserscheinungen sind für viele Gebiete von großer Bedeutung. Man denke z. B. an die atmosphärischen Vorgänge und an die Vorgänge in der Wilson-Kammer, die ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der Untersuchung von Kernprozessen ist. Die endgültige Klärung dieser Erscheinungen setzte erst 1926 ein, als **Volmer** die Theorie der Keimbildung begründete. Als Keim bezeichnet man das kleinste Gebilde der neu zu bildenden Phase, das imstande ist, spontan weiter zu wachsen.

In Abb. 2 ist die Thomsonsche Beziehung dargestellt, die den Dampfdruck  $p$  eines Tröpfchens als Funktion seines Halbmessers  $r$  beschreibt. In einer homogenen übersättigten Dampfphase mit dem Druck  $p_r$  müßte ein Tröpfchen, das sich aus molekularen Anfängen heranbildet, eine ganze

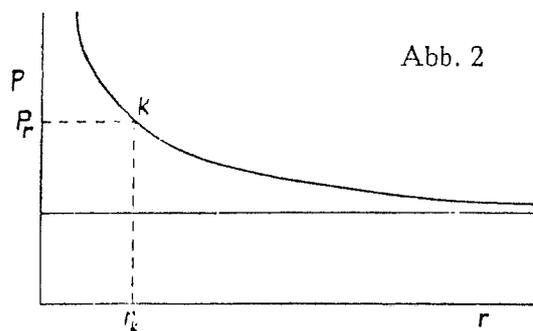


Abb. 2

Weile gegen die Forderungen der Thermodynamik verstoßen. Es müßte nämlich wachsen, obgleich sein Dampfdruck größer ist als der der Umgebung. Das Tröpfchen muß also so lange unter Entropieverlust wachsen (entsprechend der Strecke  $p_r$  bis  $K$  in der Abbildung 2), bis sein Halbmesser den kritischen Wert  $r$  erreicht. Von da ab kann es erst spontan weiter

wachsen, d. h. unter Entropiezunahme des Systems. Das Problem der Keimbildung ist, ähnlich dem Aufschweben kleiner Partikeln im Schwerfeld, ein Wahrscheinlichkeitsproblem, das nur statistisch (auf Grund der Entropieschwankungen) oder kinetisch behandelt werden kann. Die Rechnung ergibt die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges als Funktion der Übersättigung. Die Keimbildungshäufigkeit  $I$ , d. h. die Anzahl der Keime, die je Volumen- und Zeiteinheit entstehen, enthält als wichtigsten Faktor diese Wahrscheinlichkeit:

$$I = C \cdot e^{-A_k/kT}; \quad A_k = \frac{16 \pi M^2 \sigma^3}{3 R^2 T^2 \rho^2 \left( \ln \frac{p_r}{p_\infty} \right)^2}$$

In der Formel bedeutet  $A_k$  die Keimbildungsarbeit, die die Rolle einer Aktivierungsenergie spielt.  $A_k$  hängt von vielen Faktoren ab ( $M =$  Molgewicht,  $\sigma =$  Oberflächenspannung,  $T =$  Absoluttemperatur,  $\rho =$  Dichte) und man ersieht, wie man durch Variierung dieser Faktoren den Keimbildungsvorgang beeinflussen kann.

Durch die Theorie von Volmer ist dieses ganze Gebiet zu einem der zur Zeit klarsten und exaktesten Kapitel der Katalyse geworden.

Prinzipiell nicht viel anders, jedoch wesentlich komplizierter verhalten sich Kristalle. Als seiner Zeit mein Interesse für dieses Problem geweckt wurde, begann ich mit einer Berechnung von Verweilszeiten an einzelnen Kristallflächen und war verwundert, daß diese Rechnungsweise nicht längst versucht worden war. Erst nachträglich erfuhr ich, daß mein hochverehrter Kollege W. Kossel sich mit dem gleichen Problem in ähnlicher Weise befaßt hatte.

In kurzer Zeit führte die neu entwickelte Methode zu einer Fülle neuer Ergebnisse. Die eindrucksvollste Bestätigung lieferten wohl neuerdings die Ergebnisse von E. W. Müller mit dem von ihm entwickelten Feldelektronenmikroskop.

Wahrscheinlich war dieses Gebiet deshalb unberührt geblieben, weil es eine neue Methodik und eine neue Begriffsbildung erforderte und weil die bis dahin verwendete Methodik eine gewisse Abgeschlossenheit vortäuschte.

In wenigen Jahren konnte auch das Gebiet der Kristallkeimbildung und des Kristallwachstums als prinzipiell abgeschlossen betrachtet werden. Im großen und ganzen ist es eine notwendige Ergänzung zur Volmer'schen Theorie.

Hier möchte ich Ihre Aufmerksamkeit für einige einfache und besonders übersichtliche Seiten des Problems des Kristallwachstums beanspruchen. In Abb. 3 ist ein vereinfachtes Modell eines Kristalls dargestellt.

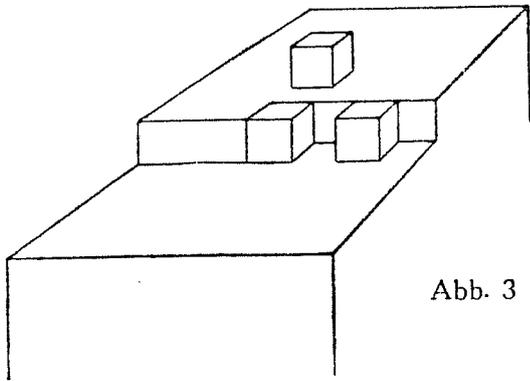


Abb. 3

Die oberste Netzebene ist noch nicht abgeschlossen und ebenso nicht die letzte Kette am Rande. Der letzte Baustein an der Kette nimmt eine sogenannte Halbkristallage ein, und die Abtrennungsarbeit dieses Bausteins ist maßgebend für das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung. Gleichgewicht kann nämlich nur dann bestehen, wenn die Wahrscheinlichkeiten für einen Abgang wie für einen Anbau von Bausteinen an dieser Lage genau gleich groß sind. Es kann auch praktisch nur an einer solchen Stelle ein Einbau stattfinden. An allen anderen Stellen werden die Bausteine lockerer haften und deshalb sich nur vorübergehend aufhalten.

Befindet sich der Kristall im Wachstum, was eine übersättigte Umgebung voraussetzt, so wird nach einer gewissen Zeit die unfertige Kette abgeschlossen sein. Vor Beginn einer neuen Kette dürfte jeweils eine Pause im Wachstum eintreten. Ist die ganze Netzebene fertig, so muß eine verhältnismäßig größere Pause eintreten, bis ein netzebenartiges Gebilde entsteht — man bezeichnet es nach Volmer als zweidimensionalen Keim —, der in gleicher Weise zu einer vollständigen Netzebene auswächst.

Das Wachstum an so einer Fläche wird ein langsamer Vorgang sein. Freilich sind auch andere Flächen am gleichen Kristall denkbar, an denen das Wachstum viel schneller verläuft. Durch das schnelle Wachstum schrumpft ihr Flächeninhalt zusammen, und es bleiben nur Flächen übrig, die besonders langsam wachsen.

Wir hatten bereits besprochen, daß die hier betrachtete Fläche eine besonders langsam wachsende ist. Sie wächst aber doch schneller, als wenn die Halbkristallage nur Bausteine einlagern würde, die direkt aus der angrenzenden Phase herkommen. Es sind neben der direkten Einlagerung aber noch viele andere Möglichkeiten vorhanden. Ein Baustein, der an der Oberfläche adsorbiert ist, kann längs der Fläche wandern und auf diese Weise seinen Weg zur Halbkristallage finden. Der Platzwechsel an der Oberfläche ist nämlich wahrscheinlicher als das Abdampfen. Die Oberfläche selbst wirkt demnach als Katalysator des Wachstumsprozesses des eigenen Kristalls.

Ganz ähnliche Betrachtungen sind natürlich auch für den Abbau anzustellen.

Das Wachstum einer einzelnen Kette hat auch die Merkmale einer Kettenreaktion. Durch die Anlagerung eines neuen Bausteins wird der vorangehende Baustein in der Halbkristallage verdeckt. Der folgende Baustein nimmt jedoch automatisch die Stellung seines Vorgängers ein und konserviert auf diese Weise die Stelle als solche. Man bezeichnet deshalb diesen Schritt auch als wiederholbaren Schritt. Die Kettenlänge selbst ist durch die Anzahl von Bausteinen gegeben, die eine einzelne Randreihe bilden.

Mit der Aufklärung der Vorgänge der Kristallkeimbildung und des Kristallwachstums einerseits und mit den Fortschritten der quantenmechanischen Berechnung von Atom- und Molekülbindungen andererseits ist die weitere Entfaltung der theoretischen Gesichtspunkte der heterogenen Katalyse eng verbunden. Dies führte jedoch kaum zu bedeutsamen praktischen Erfolgen. Die Theorie erlaubt zur Zeit eine beinahe exakte Berechnung nur von weitgehend idealisierten und vereinfachten Systemen, wie sie etwa auch symmetrische Kristalloberflächenelemente mit nur wenigen angelagerten Molekülen darstellen. Für die Technik ergeben sich hingegen wichtig singuläre Stellen an der Oberfläche, die eingefrorenen labilen Lagen entsprechen, wobei noch die Ausschließung von Verunreinigungen weder möglich noch erwünscht ist.

Hier müßte noch einiges über die spezifische Wirksamkeit von Katalysatoren gesagt sein. Ein Katalysator kann, wie gesagt, die Geschwindigkeit einer spontan verlaufenden Reaktion ändern. Für jede Reaktion stehen im Prinzip unzählige Parallelwege zur Verfügung. Wir können mit dem Experiment allerdings nur den Hauptweg ermitteln. Dieser zerfällt seinerseits in viele Etappen. Geschwindigkeitsbestimmend für den ganzen Ablauf ist diejenige Etappe innerhalb des Hauptweges, die den größten Widerstand leistet, die den sogenannten Flaschenhals der Reaktion bildet. Jeder Katalysator eröffnet neue Reaktionswege, darunter den Hauptweg. Es hängt ganz von der Natur des Katalysators ab, welche neuen Reaktionswege sich auftun und bei welchem Zwischenprodukt die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt. Je komplizierter die chemischen Individuen sind, desto komplizierter ist auch die Wirkungsweise der Katalysatoren.

Wenn wir von Katalysatoren sprechen, so ist es unbedingt notwendig, hier auch einige Worte über Katalysatoren im lebenden Organismus zu sagen. Bereits Berzelius war der Meinung, daß die Prozesse im lebenden Organismus im wesentlichen katalytisch gelenkte Prozesse sind. Enzyme, Vitamine und Hormone können auch als Katalysatoren im weiteren Sinne angesprochen werden, obgleich ihre Wirkungsweise im einzelnen noch nicht geklärt ist.

Die bisher aufgeführten Gruppen katalytischer Reaktionen waren solche, bei denen die Geschwindigkeit einer Umsetzung, nicht aber die Affinitätsverhältnisse beeinflußt werden.

Wenn wir nun zu Reaktionen übergehen, bei denen auch die Affinitätsverhältnisse geändert werden können, so möchte ich an erster Stelle die durch Lichteinwirkung bedingten Reaktionen nennen. Wenn die während der Umsetzung absorbierte Lichtenergie nur sehr gering ist, kann man die

Einwirkung des Lichtes immer noch als katalytisch auffassen. Gerade das Studium derartiger Prozesse, insbesondere vom Standpunkt der Quantentheorie, hat die neuere Entwicklung der chemischen Kinetik stark gefördert. Wenn aber die Lichtenergie nicht mehr vernachlässigbar klein ist, so können Reaktionen erzwungen werden, die nicht mehr affinitätsmäßig bedingt sind, wobei insbesondere die Größe der absorbierten Lichtquanten eine Rolle spielt.

Zu dieser Gruppe von Reaktionen gehören im großen und ganzen die meisten Photosynthesen, ferner solche Reaktionen, die im Gefolge von anderen affinitätsmäßig bedingten Reaktionen und auf Kosten der dabei freigegebenen Energie verlaufen. Beide Arten von Synthesen können ebenso durch Fremdkörper gelenkt werden, die dann ebenfalls die Rolle eines Katalysators spielen. Meist werden sie als Sensibilisatoren bezeichnet. Der wichtigste photochemische Vorgang für uns Bewohner der Erde ist zweifellos die Kohlensäure-Assimilation unter Mitwirkung des Chlorophylls. Bekanntlich wurde diese Reaktion unlängst durch die Arbeiten von O. Warburg geklärt. Sie hat sich als eine komplizierte Kombination der beiden zuletzt genannten Reaktionstypen erwiesen.

Meine Damen und Herren! Die Bedeutung der Katalyse für die chemische Technologie und die Bedeutung, die der Katalyse für den gesamten Haushalt der Natur zukommt, kann nicht überschätzt werden. Das ausgedehnte Gebiet der Katalyse konnte hier nur in großen Zügen skizziert werden. Dabei wurde mit voller Absicht das historische Moment in den Vordergrund gestellt, weil sich eine eindrucksvolle Analogie der historischen Entwicklung der Naturwissenschaften selbst mit katalytischen Vorgängen und in diesem Fall eine weitere Anwendung, wenn auch auf anderem Gebiet dargestellt, förmlich aufdrängt.

Schon mehrmals hatten die Naturwissenschaften ein Stadium erreicht, in dem die wissenschaftliche Entwicklung trotz fortgesetzter Anhäufung experimentellen Materials stagnierte. Die naturwissenschaftliche Atmosphäre ist in einem solchen Stadium gleichsam mit experimentellem Material übersättigt, ohne daß dieses einen theoretischen Niederschlag finden und damit erst geistig assimiliert werden kann. In einer solchen Situation bedarf es eines entscheidenden originellen Gedankens, der den zusammenhanglosen experimentellen Details erst einen Sinn gibt und damit eine neue stürmische Entwicklung einleitet.

Daß andererseits zu früh ausgesprochene Gedanken unfruchtbar bleiben oder erst nach langen Jahren aufgegriffen werden, haben wir auch im vorherigen an einzelnen Beispielen kennengelernt.

Eine sich aufdrängende historische Tatsache ist es, daß es nur selten Persönlichkeiten gegeben hat, die mehrere Ideen von verschiedenem Charakter ausgesprochen haben. Fast durchweg werden neue Ideen auch von neuen Männern geäußert. Der Denkapparat des Forschers ist also im allgemeinen für bestimmte Gedankengänge und für die Lösung bestimmter Probleme spezifisch geeignet.

Es ist verständlich, daß es in Zukunft immer seltener, wenn nicht unmöglich sein wird, daß Außenseiter sich so erfolgreich betätigen, wie etwa Robert Mayer in der Physik. Um so notwendiger ist es aber, daß man die Jugend mit dem erforderlichen wissenschaftlichen Rüstzeug versieht, ohne dabei ihr selbständiges Denken zu beeinträchtigen, damit sie in der Lage ist, das Erbe an Wissen unvoreingenommen anzunehmen und neue Gesichtspunkte zu entwickeln.