



Gerhard Ertl

Heterogene Katalyse : von Goethe zum atomaren Verständnis

(Gekürzte Fassung der Akademievorlesung am 20. Mai 1999)

In: Berichte und Abhandlungen / Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften
(vormals Preußische Akademie der Wissenschaften) ; 8.2000, S. 103-108

Persistent Identifier: [urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-32112](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-32112)

Die vorliegende Datei wird Ihnen von der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften unter einer Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (cc by-nc-sa 4.0) Licence zur Verfügung gestellt.



Gerhard Ertl

Heterogene Katalyse: Von Goethe zum atomaren Verständnis

(Gekürzte Fassung der Akademievorlesung am 20. Mai 1999)

Bekanntlich feiert dieses Jahr das wohl prominenteste vormalige Mitglied unserer Akademie seinen 250. Geburtstag und allerorten wird dieses Ereignis wohl gebührend gefeiert werden. Am 27. August wird hier O. Krätz, der Verfasser von „*Goethe und die Naturwissenschaften*“ einen öffentlichen Abendvortrag halten, und nachdem auch noch rechtzeitig das Buch von G. Schwedt „*Goethe als Chemiker*“ erschienen ist, wagte ich es, ebenfalls diesen Namen zu verwenden, um in dieser Verpackung etwas von den Problemen zu präsentieren, die uns in unseren Labors interessieren.

Den Aufhänger für dieses Vorgehen liefert mir ein Brief, den am 29. Juli 1823 der Professor für Chemie an der Universität Jena, Johann Wolfgang Döbereiner, an seinen zuständigen Minister – und das war gerade Goethe – geschrieben hatte:

„Ich erlaube mir, Eurer Exzellenz von einer Entdeckung Nachricht zu geben, welche [...] im hohen Grade wichtig erscheint. Ich finde [...], daß das rein metallische staubförmige Platin die höchst merkwürdige Eigenschaft hat, das Wasserstoffgas durch bloße Berührung [...] zu bestimmen, daß es sich mit Sauerstoffgas zu Wasser verbindet, wobei eine bis zum Entglühen des Platins gesteigerte Summe von Wärme erregt wird.“¹

Kaum vorstellbar, daß heutzutage einer meiner Kollegen an den Berliner Universitäten über ein besonders interessantes Forschungsergebnis direkt an Herrn Radunski berichten würde! Goethe war aber an den Arbeiten Döbereiners sehr interessiert. Wie vielfältig der Aufgabenbereich eines Chemie-Professors zu jener Zeit sein konnte, macht eine Notiz Goethes aus dem Jahr 1812 deutlich:

¹ Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner (1810–1830), hrsg. u. erl. von Julius Schiff, Weimar: Hermann Böhlhaus Nachfolger, 1914, Nr. 94, S. 78.

„Unser Professor [...] Döbereiner in Jena, macht seine Sachen sehr gut, [...] [und er hat] sich auch schon als Oberaufseher unserer Bierpfannen und Branntweinblasen sehr wacker gezeigt.“²

Allerdings gibt es auf den zitierten Brief keine unmittelbare Antwort des Ministers, der damals bis September in Böhmen weilte, wo er neben der Sorge um seine Gesundheit noch mit einem ganz anderen Problem mit Vornamen Ulrike beschäftigt war, welches in den Marienbader Elegien seinen literarischen Niederschlag fand. Die Resonanz in der Fachwelt war dagegen sehr lebhaft und spontan (auch ohne e-Mail und Fax); so berichteten zum Beispiel Dulong und Thénard bereits am 15. September des gleichen Jahres vor der Pariser Akademie der Wissenschaften über die erfolgreiche Reproduktion der Döbereinerschen Versuche. Auch die praktische Nutzenanwendung ließ nicht lange auf sich warten und verhalf dem „Döbereinerschen Feuerzeug“ vor der Erfindung des Zündholzes zu einer enormen Verbreitung. Hierüber äußerte sich später dann auch Goethe in einem Brief an Döbereiner sehr wohlwollend:

„[...] Euer Wohlgeboren sind aus Erfahrung selbst überzeugt, daß es eine höchst angenehme Empfindung sei, wenn wir eine bedeutende Entdeckung irgend einer Naturkraft technisch alsobald zu irgend einem nützlichen Gebrauch eingeleitet sehen; und so bin ich in dem Falle, mich Euer Wohlgeboren immer dankbar zu erinnern, da Ihr so glücklich erfundenes Feuerzeug mir täglich zur Hand steht und mir der entdeckte wichtige Versuch [...] immerfort auf eine wundersame Weise nützlich wird.“³

Bald gesellten sich zu der Döbereinerschen Entdeckung weitere Beobachtungen, wonach ein von einer chemischen Reaktion anscheinend unbeeinflusster Stoff diese Reaktion offenbar erst auslösen kann. J. J. Berzelius, beständiger Sekretär der Schwedischen Akademie der Wissenschaften, hatte 1820 eingeführt, für die verschiedenen Wissenschaftsdisziplinen jeweils einen Jahresbericht anzufertigen – wir würden dies heute einen Review-Artikel nennen. In dem von ihm selbst verfaßten Jahresbericht Chemie für 1835 nahm er eine Klassifizierung dieser merkwürdigen Prozesse vor, zu deren Charakterisierung er das Kunstwort „Katalyse“ erfand. Über deren Ursache spekulierte er:

² Brief Goethes an F. W. H. von Trebra vom 7. April 1812. In: Goethes Werke, hrsg. im Auftrage der Großherzogin Sophie von Sachsen (Weimarer Ausgabe), IV. Abtheilung, Goethes Briefe, 22. Band, Nr. 6289, Weimar: Hermann Böhlaus Nachfolger, 1901, S. 315f.

³ Brief Goethes an Döbereiner vom 7. Oktober 1826. In: Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner, a. a. O., Nr. 102, S. 85.

„Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart die schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß infolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in anderen Verhältnissen ordnen“.⁴

Das darin auftretende Stichwort „Verwandtschaften“ geht zurück auf den schwedischen Chemiker T. O. Bergmann, der 1775 sein Werk „De attractionibus electivis“ veröffentlicht hatte. Hierbei handelte es sich um den Versuch einer Theorie der chemischen Bindung, wonach „wahlverwandte“ Elemente aus ihrer jeweiligen Bindung herausgelöst werden und neue Verbindungen bilden können.

Goethe benutzte bekanntlich dieses Prinzip als Leitgedanken für seinen Roman „Die Wahlverwandtschaften“, der in den Jahren 1808 und 1809 entstand. Der Begriff „Katalyse“ wurde von Berzelius erst einige Jahre nach Goethes Tod erfunden, so daß letzterer dieses Wort gar nicht kennen konnte. Ich glaube aber, daß er das Wesen der Katalyse intuitiv bereits erfaßt hatte und dem Katalysator in seinen „Wahlverwandtschaften“ in der Gestalt des „Mittlers“ ein literarisches Denkmal gesetzt hat, der mit den Worten „[...] mit dem festen Vorsatz, [...], in keinem Hause zu verweilen, wo nichts zu schlichten und nichts zu helfen wäre“⁵ charakterisiert wird.

Genau das gleiche Bild liegt dem chinesischen Ausdruck für Katalyse zugrunde: Tsu-mei bezeichnet einen Anwalt in Eheangelegenheiten.

Der von Berzelius eingeführte Begriff war im 19. Jahrhundert heftig umstritten, wobei die Gegner von Justus von Liebig, dem langjährigen Präsidenten der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, angeführt wurden. Die korrekte und allgemein akzeptierte Definition erfolgte erst um die Jahrhundertwende durch Wilhelm Ostwald: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, die *Geschwindigkeit* dieser Reaktion erhöht“.⁶ Zunächst zum Begriff „chemische Reaktionsgeschwindigkeit“: Hierunter versteht man die pro Zeiteinheit (z. B. Sekunde) gebildete Menge eines neuen Stoffes, ganz analog der üblichen Geschwindigkeit, die die pro Zeiteinheit zurückgelegte Wegstrecke bezeichnet. Um miteinander zu reagieren, müssen zwei Moleküle erst aufeinandertreffen, aber nicht jede Kollision ist erfolgreich: Zur Ausbildung einer neuen Bindung müssen erst bereits bestehende Bindungen aufgebrochen werden, und je höher die für diesen Prozeß insgesamt zu überwindende Energiebarriere (die ‘Aktivierungsenergie’) ist, desto geringer die Wahrscheinlichkeit für eine chemische Transformation und desto geringer daher auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Die

⁴ Berzelius, J.: Jahresberichte Chemie, 15 (1836), S. 237. Zitiert aus Schwab, G. M.: Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, Berlin: Springer Verlag, 1931, S. 3.

⁵ Wahlverwandtschaften. In: Goethes Werke, Weimarer Ausgabe, 20. Band, Weimar: Hermann Böhlau, 1892, S. 24.

⁶ Ostwald, W.: Physik. Z., 3 (1902), S. 313.

Aufgabe des Katalysators besteht nun darin, durch die Ausbildung von Zwischenverbindungen mit den an der Reaktion beteiligten Stoffen einen alternativen Reaktionsweg zu eröffnen, der insgesamt mit geringerer Aktivierungsenergie und dafür größerer Geschwindigkeit durchlaufen werden kann. Der Katalysator kann in diesem Sinne mit einem Bergführer verglichen werden, der mit dem Wanderer eine vorübergehende Bindung eingeht, um ihn auf günstigste Weise zum gewünschten Ziel zu geleiten. Befinden sich reagierende Moleküle und Katalysator im gleichen Aggregatzustand (z. B. Flüssigkeit), dann spricht man von *homogener Katalyse*. Dieses Prinzip beherrscht unter anderem alle Lebensvorgänge; die katalytisch aktiven Moleküle werden Enzyme genannt. Für technische Prozesse spielt die *heterogene Katalyse* eine wichtigere Rolle: Der Katalysator ist in der Regel ein fester Stoff, und die Reaktionspartner bilden mit dessen Oberfläche die entscheidenden Zwischenverbindungen – ein Vorgang, der Adsorption oder, präziser, Chemisorption genannt wird.

Heterogene Katalyse bildet heutzutage die Grundlage der chemischen Industrie sowie der Erdölverarbeitung und nimmt eine ständig wachsende Rolle in der Umweltchemie ein – sei es zur Reinigung industrieller Abgase oder aber insbesondere zur Reduzierung der Schadstoffemission von Automobilen ('Autoabgas-Katalysator'). Bereits vor hundert Jahren zeichnete sich ein Problem für die Weltbevölkerung ab, dessen Lösung nur mit Hilfe der heterogenen Katalyse ermöglicht wurde: Der kontinuierliche Bevölkerungsanstieg auf der einen Seite und die Verarmung der natürlichen Vorkommen von Stickstoffdüngern auf der anderen zeichneten die Gefahr weltweiter Hungersnöte ab. Zwar besteht unsere Luft zu 80 % aus Stickstoff, doch sind dabei jeweils zwei Atome so fest zu einem Molekül verknüpft, daß dieses äußerst reaktionsträge ist. Fritz Haber und seinen Mitarbeitern gelang 1909 erstmalig im Labor die Umwandlung von Luftstickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$; letzteres kann dann leicht zu anderen gewünschten Stickstoffverbindungen weiterverarbeitet werden. In nur wenigen Jahren erfolgte dann durch Carl Bosch bei der BASF die Übertragung dieses Verfahrens auf einen großtechnischen Prozeß, wobei insbesondere die erforderliche Hochdrucktechnologie zu entwickeln war. Nicht minder wichtig war aber auch das Auffinden eines geeigneten Katalysatormaterials, da das von Fritz Haber eingesetzte Edelmetall Osmium lediglich in ganz geringen Mengen verfügbar war. Diese Aufgabe wurde von Alwin Mittasch erfolgreich gelöst, der in tausenden Versuchen einen sogenannten promotierten Eisenkatalysator als geeignet fand. Für diesen dient im wesentlichen ein besonderes Eisenoxid (Magnetit, Fe_3O_4) als Ausgangsmaterial, dem geringe Konzentrationen anderer Oxide der Elemente K, Al und Ca (die alleine katalytisch völlig wirkungslos sind) zugesetzt werden. Auch heute noch, nach mehr als 80 Jahren, arbeiten weltweit die meisten technischen Anlagen zur Ammoniaksynthese mit Katalysatoren, die auf dem Mittasch-Prinzip beruhen!

Die komplexe Natur vieler technischer Katalysatoren und die auch heute noch weitgehend von Empirie geprägten Strategien für deren Entwicklung haben dazu geführt, daß dieses Gebiet noch immer deutliche Züge einer 'schwarzen Kunst' aufweist. Auf der anderen Seite ermöglichen aber experimentelle und theoretische Fortschritte in der Oberflächenphysik mittlerweile recht detaillierte Einblicke in die zugrundeliegenden Elementarprozesse, wie im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden wird.

Hierzu soll zunächst eine einfache Reaktion betrachtet werden, die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, wie sie im Autoabgaskatalysator unter Verwendung von Platin oder damit verwandter Edelmetalle abläuft. Beide Reaktionspartner werden am Katalysator adsorbiert: CO wird als Molekül mit dem C-Atom an die Oberfläche gebunden und dem O-Atom davon weggerichtet. O₂ wird zunächst auch als Molekül adsorbiert, wobei *beide* O-Atome mit Oberflächenatomen in Wechselwirkung treten. Hier setzt nun ein Prozeß ähnlich wie in Goethes „*Wahlverwandtschaften*“ ein: Die Bindung O-O (entspricht Eduard-Charlotte) wird durch die Attraktion durch Platinatome (d. h. Ottilie und der Hauptmann) so geschwächt, daß es schließlich sogar zum Bruch (Dissoziation) kommt. Die daraus resultierenden adsorbierten O-Atome können dann anschließend mit adsorbierten CO-Molekülen wechselwirken und zur Bildung von CO₂ führen, welches sofort die Oberfläche verläßt, so daß die dadurch freigesetzten Oberflächenatome erneut ihre katalytische Funktion ausüben können. Die optimale Reaktionsgeschwindigkeit bei vorgegebenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Zusammensetzung der Gasphase) hängt nun allerdings von einer Reihe (teilweise miteinander gekoppelter) Faktoren ab: Je stärker die Bindung der O-Atome an die Oberfläche, desto größer auch die Wahrscheinlichkeit für die Spaltung der O₂-Moleküle, desto geringer aber andererseits deren Tendenz zur Reaktion mit CO. Adsorbierte CO-Moleküle blockieren ihrerseits Plätze auf der Oberfläche für die Wechselwirkung mit O₂. Die Temperatur muß hoch genug sein (mehr als etwa 200 °C), damit ein Teil der adsorbierten CO-Moleküle ständig die Oberfläche verläßt und damit die Absorption von O₂ ermöglicht: Dies ist der Grund, warum der Autoabgaskatalysator in der Kälte nicht ausreichend funktioniert und sich erst im Verlaufe des Betriebs erwärmen oder vorgeheizt werden muß.

Diese wenigen Andeutungen machen wohl deutlich, wie komplex der gesamte Ablauf bereits einer recht einfachen katalytischen Reaktion ist und machen wohl auch verständlich, weshalb die Optimierung technischer Prozesse auch weiterhin in erheblichem Maße empirische Züge aufweisen wird.

Bei der Döbereiner-Reaktion wird anstelle von Kohlenmonoxid Wasserstoff oxidiert, so daß man zunächst einen ganz ähnlichen Mechanismus vermuten könnte. In Wirklichkeit ist aber deren Ablauf wesentlich komplexer und konnte erst kürzlich aufgeklärt werden: Beide Reaktionspartner dissoziieren bei der Adsorp-

tion, und die Bildung des Produkts kann in zwei sukzessiven Schritten erfolgen: $O_{ad} + H_{ad} \rightarrow OH_{ad}$, $OH_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2O_{ad}$. Das Zwischenprodukt OH_{ad} kann aber auch noch durch Reaktion des Endprodukts entstehen: $H_2O_{ad} + O_{ad} \rightarrow 2OH_{ad}$. Durch diese Rückkopplung tritt ein Verstärkungsmechanismus ein, man spricht von Autokatalyse. Kennzeichen einer derartigen Reaktionsfolge (sowie zahlreicher anderer katalytischer Prozesse) ist, daß die zeitliche Entwicklung nichtlinear erfolgt. Dieses als 'nichtlineare Dynamik' bezeichnete und derzeit sehr aktuelle Forschungsgebiet umfaßt zahlreiche Phänomene der zeitlichen und räumlichen Selbstorganisation in Bereichen, die von der Astrophysik bis zur Biologie reichen.

Die damit verbundenen Effekte umfassen das Auftreten zeitlich periodischer oder unregelmäßiger ('chaotischer') Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Ausbildung bzw. Ausbreitung von Mustern (wie z. B. Spiralen) auf der katalytischen Oberfläche, die durch Variation der lokalen Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten adsorbierten Teilchen entstehen.

Die Gewinnung von Informationen der skizzierten Art erfolgt auch heute in einer Weise, wie sie bereits von Döbereiner wie folgt formuliert worden war:

„Unsere Naturwissenschaft kann nur auf dem Wege der Erfahrung, das heißt durch Beobachtung, Versuche und Analogien gefördert werden“.⁷

Die materielle Seite dieser Maxime brachte Goethe in einem Brief wie folgt zum Ausdruck:

„Wenn er anzeigt, daß seine Versuche kostspielig sind, so ist ihm wohl zu glauben, [...], so ist der Chemiker derjenige Naturforscher, der am meisten auf einen billigen Zuschuß Anspruch machen kann [...]“.⁸

Der praktische Aspekt der Beschäftigung mit der hier illustrierten Thematik wird wohl durch die eingangs erwähnte enorme technische Bedeutung der heterogenen Katalyse belegt. Die Genugtuung andererseits, die aus der reinen Befriedigung der intellektuellen Neugier erwachsen kann, hat wiederum Goethe gegenüber Eckermann wie folgt zum Ausdruck gebracht:

„Es geht doch nichts über die Freude, die uns das Studium der Natur gewährt.“⁹

⁷ Zitiert aus Mittasch, A.: Döbereiner, Goethe und die Katalyse, Stuttgart: Hippokrates-Verlag, 1951, S. 11.

⁸ Brief Goethes an C. G. Voigt d. Ä. vom 19. April 1815. In: Goethes Werke, a. a. O., IV. Abtheilung, 25. Band, Nr. 7072, S. 272.

⁹ Gespräch mit Eckermann vom 15. Juli 1831. In: Schläffer, Heinz: Johann Peter Eckermann. Gespräche mit Goethe in den letzten Jahren seines Lebens. In: Richter, Karl (Hg. in Zusammenarbeit mit Herbert G. Göpfert, Norbert Müller und Gerhard Sander), Johann Wolfgang Goethe. Sämtliche Werke nach Epochen seines Schaffens (Münchner Ausgabe), München: Carl Hanser Verlag, 1986, Bd. 19, S. 685.