

Beobachtungen unter Einbeziehung der WO-Emulsionsfilme etwa wie folgt erweitern:

A. Filme aus OW-Emulsionen.

(Wobei O allgemein als hydrophobes Emulgat aufzufassen ist.)

I. Leim- oder L-Filme, entstehend aus ölarmen OW-Emulsionen, gekennzeichnet durch Waben- oder wenigstens Netzstruktur, Wasserdurchlässigkeit, Reversibilität, vorzugsweise amorph.

Ia. C- oder Wachsfilme, entstehend aus Wachs-, seifen- und Wachsemulsionen, gekennzeichnet durch kristalline Struktur ohne Wabenbildung, wasserundurchlässig, irreversibel, wenig haftfähig.

Häufige Kombination: CL-Film.

II. Z- oder Zwischenfilme, entstehend aus ölreichen OW-Emulsionen, durch Phasenumkehr oder „Brechen“ in ölahnliche, aber doch noch Netzstruktur zeigende Filme übergehend, vorzugsweise amorph, partiell hydrophob, partiell reversibel.

IIa. OL- oder gebrochene Filme, zweischichtig, Oberfläche ölahnig, Unterschicht L-Film.

IIb. HL-Filme, einheitliche Schicht mit schwachem, aber erkennbarem Netzgerüst.

B. Filme aus WO-Emulsionen.

III. O- oder ölahnliche Filme, amorph, ohne mikroskopisch wahrnehmbare Orientierung, vom reinen Ölfilm durch Gegenwart

hydrophiler Anteile, von den Filmen I bis II durch das Fehlen der Netzstruktur gekennzeichnet.

Die mikroskopische Feststellung der Zugehörigkeit der Filme zu den einzelnen Gruppen ermöglicht eine gewisse Haltbarkeitsvoraussage, die für den L-Film ausgesprochen ungünstig ist, sofern wir den Außenanstrich in Betracht ziehen, ebenso für den C-Film, jedoch aus ganz anderen Gründen und in anderer Hinsicht. Die Haltbarkeitsaussichten der Z-Filme sind wesentlich günstiger, und unter ihnen vornehmlich die des HL-Films, und diese Emulsionen werden in Zukunft noch mehr als bisher zu den unentbehrlichen Anstrichstoffen gehören, besonders natürlich, wenn sie ölfrei sind wie z. B. die HC- bzw. HCL-Filme. Schließlich aber ergibt sich für den O-Film eine besondere Haltbarkeit, die uns die von mancher Seite gemachten praktischen Erfahrungen verstehen hilft, und man darf daher an dieser Form des Ölsparsens nicht achtlos vorübergehen, wenn auch in den meisten Fällen die mit Wasser verarbeitbare OW-Emulsion den technischen Vorrang haben wird. [A. 136.]

## Döbereiners katalytische Sendung\*)

Von Dr.-Ing. ERICH THEIS,

Mannheim

Eingeg. 6. Juli 1936

Als vor einer Anzahl von Jahren der damalige Leiter des Forschungslaboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie, Dr. Mittasch, den Plan gefaßt hatte, den Werdegang der katalytischen Forschung von ihren Anfängen an bis zu dem Zeitpunkt der ersten großtechnischen Anwendung in einem Buche niederzulegen, und als er dabei mich zu seinem Mitarbeiter gewählt hatte, handelte es sich darum, altes, teilweise längst vergessenes Erfahrungs- und Gedankengut zugänglicher zu machen und Dinge von bleibendem Wert in die Erinnerung zurückzurufen<sup>1)</sup>.

Wenn ich jetzt über einen Ausschnitt aus jenem geschichtlichen Werdegang sprechen soll, so möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf einen Mann richten, der, am Anfang der Entwicklung der Katalyse stehend — diesen Namen trug sie aber damals noch nicht —, auf uns bei unserer historischen Arbeit einen großen Eindruck gemacht hat, auf eine vorbildliche Forscherpersönlichkeit, der die Menschenkenntnis eines Goethe und die Unvoreingenommenheit eines Karl August von Weimar den Weg frei gemacht hatten vom stellungslosen, nicht promovierten Apotheker gehilfen zum angesehenen Professor der Chemie in Jena: Johann Wolfgang Döbereiner (1780—1849).

Johann Wolfgang Döbereiner ist in der Geschichte der Chemie bekannt durch seine zahlreichen wertvollen Arbeiten über die Platinmetalle und über viele Gegenstände auf anorganischem, organischem und analytischem Gebiet; er ist weiteren Kreisen bekannt durch seine Gedanken zum System der chemischen Elemente — seine Triaden —; sein Name ist aber vor allem der Nachwelt geläufig im Zusammenhang mit der Katalyse, jenen oft genug als Wunder der

Chemie empfundenen Erscheinungen, die über eine einfache stöchiometrische Wechselwirkung der Stoffe weit hinausgehen und die vor hundert Jahren — 1835 — von Berzelius unter einem gemeinsamen Namen — eben dem Namen „Katalyse“ — zusammengefaßt worden sind.

Döbereiner war es, durch den zum ersten Male die Fachwelt einer Erscheinung dieser Art gewahr wurde, und zwar in seiner Entdeckung über „höchst merkwürdige“ Wirkungen des Platins.

Das war im Jahre 1823.

Wir wissen heute, daß schon vor dieser Entdeckung bei verschiedenen Gelegenheiten Forscher auf katalytische Erscheinungen gestoßen waren. Wir entsinnen uns, daß schon lange vorher — 1806 — sogar der Zwischenreaktionsmechanismus einer Katalyse aufgedeckt worden war, nämlich in der viel genannten Untersuchung von Desormes und Clément über die sauerstoffübertragende Rolle des Stickoxyds bei dem — in seinen Anfängen bis ins 17. Jahrhundert zurückgehenden — Schwefelsäure-Bleikammer-Verfahren. Es sei ferner daran erinnert, daß es damals schon längst bekannt war, Äthyläther aus Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure zu gewinnen; daß die Verzuckerung von Stärke durch verdünnte Säuren bereits 1781 von Parmentier durchgeführt worden war; daß Scheele 1782 die Veresterung organischer Säuren mit Hilfe von Mineralsäuren und die Verseifung von Estern mittels Alkali und Säure aufgefunden hatte; daß Priestley 1783 und Deimann und Mitarbeiter, die bekannten „holländischen Chemiker“, 1795 sich mit der Bildung von Äthylen aus Alkoholdampf beim Überleiten über erhitzte Tonerde beschäftigten und van Marum, der Entdecker der Verflüssigung des Ammoniaks, 1796 die Abspaltung von Wasserstoff aus Alkoholdampf an glühendem Kupfer untersuchte; daß schon Thénard 1813 — und nicht einmal als erster — die Zersetzung von Ammoniak an Eisen studierte und Gay-Lussac 1815 die Spal-

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Geschichte der Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 10. Juli 1936.

<sup>1)</sup> Mittasch u. Theis: Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse, Berlin 1932.

tung von Cyanwasserstoff an ebendemselben Metall; daß *Humphry Davy* 1817 im Zusammenhang mit der Ausarbeitung seiner schlagwettersicheren Grubenlampe die flammenlose Verbrennung von Methan und anderen Gasen und Dämpfen an glühendem Platindraht entdeckte und daß in den Jahren 1818 und 1819 sich *Thénard* eingehend mit der Zersetzung befaßte, die das von ihm aufgefundene Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Silberpulver, Platin und zahlreichen anderen Stoffen der verschiedensten Art erleidet.

Doch trotz dieser vielfältigen Berührung mit Vorgängen solcher Art war vor *Döbereiners* Entdeckung die Eigentümlichkeit derartiger Reaktionen in keinem Fall wirklich erkannt worden, wenn man auch mitunter nahe daran gewesen war.

Soweit es sich dabei um homogene Katalysen handelte, finden wir das ohne weiteres verständlich. Denn bei homogenen Katalysen, bei denen sich der gesamte Vorgang ja in einem gleichförmigen, rein flüssigen oder rein gasförmigen Medium abspielt, ist das Schicksal der beteiligten Stoffe dem bloßen Augenschein meist ganz unzugänglich, so daß manche Besonderheit dem Beobachter entgehen kann.

Bei Fällen heterogener Katalyse oder Grenzflächenkatalyse, zumal wenn man etwa Gase durch Vorbeiführen an festen Stoffen langanhaltend zur Vereinigung oder Spaltung bringt, kann das Mißverhältnis, das zwischen der Menge des Katalysators und der Menge der umgesetzten Stoffe besteht, leichter auffallen. Trotzdem hat keine der erwähnten Beobachtungen zur rechten Beachtung in dieser Hinsicht geführt; wohl verwunderte man sich in einigen Fällen, aber die Beobachtungen waren, was die Versuchsbedingungen angeht, nicht genügend einfach, um eine wirklich starke Verwunderung hervorzurufen. So unterblieb eine weitere Verfolgung, indem man sich vielfach mit anscheinend naheliegenden Vorstellungen, wie der Annahme eines Wärmeübertragungseffektes oder dergleichen, abfand<sup>2)</sup>.

Mit *Döbereiners* Entdeckung stand man aber mit einem Male völlig unvermutet vor einer Erscheinung, die von vornherein jede Möglichkeit eines Beiseiteschiebens durch oberflächliche Vermutungen vollkommen ausschloß; man stand vor der ebenso einfachen wie unabsehbaren Tatsache, daß Wasserstoff durch Platinschwamm ohne irgendein sonstiges Zutun zur Entflammung gebracht werden kann, „durch bloße Berührung“, wie *Döbereiner* sagte, „und ohne alle Mitwirkung äußerer Potenzen“, d. h. ohne irgendwelche äußere Energiezufuhr und bei gewöhnlicher Temperatur. Man stand vor dieser Entdeckung, ohne vorher im geringsten darauf gefaßt gewesen zu sein, daß es so etwas überhaupt geben könne, und es war ein fast grenzenloses Erstaunen, als man sah, daß hier etwas vorlag, was mit allen bis dahin bekannten Vorstellungen der Chemie in keiner Weise vereinbar schien.

Wie war *Döbereiner* zu dieser Entdeckung gekommen, die seinen Namen mit einem Schlag weithin bekannt machte? Das ist eine Frage, die uns sogleich auf einen der charakteristischen Züge dieses Forschers leitet. Chemie ist für ihn kein bloßes Theoriengebäude. Chemie ist für ihn das weite Feld für ungezählte Möglichkeiten, zu experimentieren: die Natur muß dem Forscher Rede und Antwort stehen. Und unbekümmert darum, ob von vornherein zu übersehen ist, nach welcher Richtung die Antwort ausschlagen könnte, wird jede Möglichkeit, die sich bietet,

<sup>2)</sup> Über die Vorgeschichte der katalytischen Forschung siehe auch Theis, Pharmaz. Ind. 1936, 205.

einen Vorgang durch exakte Beobachtung zu studieren, ergriffen, und sei der Gegenstand auch anscheinend unbedeutend. Ein Experiment folgt dem anderen, schlägt fehl, führt weiter, veranlaßt Abwandlungen, leitet zu diesen oder jenen Analogieversuchen, und manchmal ist dann ein Erfolg da — doch davon erst später.

*Döbereiner*, seit 1810 Professor der Chemie in Jena, hatte 1820 begonnen, die Chemie des Platins zu studieren, wobei für die Wahl dieses Arbeitsgebietes, das ihn lange Jahre gefesselt hat, mitbestimmend war, daß sein Landesfürst, *Großherzog Karl August von Weimar*, ihm vermöge persönlicher Beziehungen zum russischen Hof eine größere Menge Platinerz hatte zur Verfügung stellen lassen.

Bei diesen Arbeiten kam *Döbereiner* 1821 auf das sonderbare, feinverteilte schwarze Platinpräparat, das einige Jahre vorher — 1817 — von *Edmund Davy*, einem Vetter des berühmten *Humphry Davy*, entdeckt worden war, und das die merkwürdige Eigenschaft zeigte, auf mit Alkohol befeuchtetem Fließpapier ins Glühen zu geraten. Die wahre Natur dieses Präparats war von *Davy* noch nicht richtig erkannt worden; erst *Liebig* wies 1829 nach, daß es sich um nichts anderes als äußerst fein verteiltes metallisches Platin handelte, um „Platinschwarz“, wie er es dann nannte, oder „Platinmohr“, während *Edmund Davy* es für eine Platinverbindung gehalten hatte. Es ist von diesem Irrtum aus verständlich, daß man mit der Erklärung des Aufglühens mit Alkohol in eine falsche Bahn geriet, indem man sich vorstellte, der Alkohol wirke reduzierend auf die „Platinverbindung“ und dabei werde so viel Wärme frei, daß Erglühen auftrete. *Döbereiner* analysierte das Präparat. Auch er kam infolge der Schwierigkeit, es bei seiner außerordentlich feinen Verteilung frei von Verunreinigungen zu gewinnen, zu einem unrichtigen Ergebnis: er hielt das Präparat für ein Suboxyd des Platins. Mit einer Unzahl von Versuchen unternahm er es, das Verhalten dieses vermeintlichen Platinsuboxyds gegenüber Alkohol zu studieren.

1823 begann er dann auch, das Verhalten gegenüber gasförmigen Stoffen zu untersuchen. Er macht Versuche mit Sauerstoff, Kohlendioxyd, Äthylen, Methan, Cyan, vor allem aber mit Wasserstoff. Er findet, daß Wasserstoff in großen Mengen von seinem „Suboxyd“ „eingeschlürft“ oder „absorbiert“ wird — so drückt er es aus. Er bestimmt diese Mengen quantitativ. Er beobachtet, daß dabei Wärme entwickelt wird, unter Umständen so viel, daß das Präparat ins Glühen gerät. Diese Wärmeentwicklung kann, wie er findet, bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff dazu führen, daß der Wasserstoff entflammmt. Weitere quantitative Messungen zeigen ihm, daß sein mit Wasserstoff beladenes „Platinsuboxyd“ begierig Sauerstoff anzieht und zwar gerade soviel, wie zur Überführung des Wasserstoffs in Wasser erforderlich ist. Er glaubt wahrzunehmen, daß dabei eine Reduktion des „Suboxyds“ zu Platin eintrete, und es scheint zu diesem Befund zu passen, daß zugleich die Eigenschaft des „Suboxyds“, Wasserstoff aufzunehmen, verlorenginge. Er findet, daß trotzdem die Fähigkeit erhalten bleibt, die Wasserbildung herbeizuführen.

Dies veranlaßt ihn, auch einmal entsprechende Versuche mit dem von ihm entdeckten feinpulverigen metallischen Platin — aus Platinsalmiak durch Erhitzen —, dem „Platinschwamm“, anzustellen: Ein wenig Platinschwamm wird in Filtrerpapier gewickelt und in ein mit Wasserstoff gefülltes Eudiometer eingeführt. Es geschieht — wie zu erwarten — zunächst nichts; weder Absorption, noch sonst irgend etwas. Als er aber dann Luft hinzutreten läßt, beginnt sofort eine deutliche Abnahme der

Gasmenge und in wenigen Minuten ist aller Sauerstoff verbraucht und in Wasser übergeführt. Mit Sauerstoff an Stelle von Luft spielt sich die Vereinigung noch rascher ab.

Das war — am 27. Juli 1823 — die Geburtsstunde seiner großen Entdeckung. Und nicht mit einem Versuch begnügt sich *Döbereiner*; mindestens dreißigmal, so schreibt er, habe er am selben Tage diese Versuche wiederholt, immer mit dem gleichen Erfolg.

Es würde hier zu weit führen, alle die anschließenden Versuche aufzuzählen, die er noch am gleichen Tage und an den darauffolgenden anstelle; zu schildern, wie er die — so ist sein Ausdruck — „feuererregende Thätigkeit“ des Platins kennenlernte, und — hier taucht bei ihm sofort der Gedanke an ein neuartiges Feuerzeug auf — wie er im Hinblick auf diesen praktischen Zweck sogleich Versuche begann, „unter welchen Bedingungen“, so sagt er, „das Glühendwerden des Platins mit dem kleinsten Aufwand von Wasserstoffgas erfolgt“. Das Wichtigste ist hier: Genau eine Woche später, am 3. August 1823, kommt derjenige Versuch zustande, der in seiner klaren und einfachen Form den Höhepunkt darstellt: auf eine kleine Menge Platinschwamm wird austströmender Wasserstoff gerichtet, so, daß er sich vor dem Auftreffen auf das Platin mit Luft mischen kann; der Erfolg ist, daß der Wasserstoff fast augenblicklich entflammt.

Wenn wir uns eine Vorstellung davon machen wollen, wie diese Entdeckung von der naturwissenschaftlichen Mitwelt geradezu als Sensation empfunden wurde, dann brauchen wir nur die Fachliteratur der Jahre 1823 und 1824 aufzuschlagen und einen Blick auf die fast verwirrende Fülle von Arbeiten zu werfen, die sich innerhalb kürzester Frist an *Döbereiners* Entdeckung anschlossen. Es ist schon so, wie *Döbereiner* 1824 ohne Überheblichkeit von seinen Versuchen sagen durfte: „Sie haben großes Aufsehen erregt, wurden von beinahe allen Chemikern Deutschlands, Frankreichs und Englands wiederholt und von mehreren derselben, namentlich von *Schweigger*, *Kastner*, *Pfaff*, *Gmelin*, *Pleischl*, *Fischer*, *Fuchs*, *Buchner*, *Dulong*, *Thénard*, *Faraday*, *Herapath* u. a. weiter verfolgt.“ Bezeichnend ist es auch, daß kaum anderthalb Monate nach der Entdeckung — am 15. September 1823 — bereits vor der Pariser Akademie der Wissenschaften, der damaligen Hochburg der Chemie, eine Arbeit vorgetragen wurde — man bedenke, was diese Kürze der Spanne zu bedeuten hat in jener Zeit ohne Eisenbahn —, eine Arbeit, in der *Dulong* und *Thénard* sich schon ganz ausführlich mit *Döbereiners* Versuchen befaßt hatten. Und fast zur gleichen Zeit mußte *Döbereiner* auf der Naturforschertagung am 18. bis 20. September in Halle nicht nur als erster sprechen, sondern darüber hinaus sogar noch einen zweiten Vortrag über seine Entdeckung halten; und wenn *Berzelius*, der große Meister, auf dessen Urteil die gesamte Fachwelt horchte, in seinem Jahresbericht über 1823 *Döbereiners* Entdeckung als „die in jeder Hinsicht wichtigste und, wenn ich mich des Ausdrucks bedienen darf, brillanteste Entdeckung im Laufe des vergangenen Jahres“ feiert<sup>3)</sup>, so kennzeichnet das vielleicht am allermeisten das Aufsehen, mit dem diese fast unglaubliche Entdeckung aufgenommen wurde.

Was tat nun *Döbereiner*? Hier lernen wir eine zweite charakteristische Seite seiner Forschertätigkeit kennen:

<sup>3)</sup> *Berzelius* hat 1828 bei seiner Reise zur Naturforschertagung in Berlin — derselben, auf deren Besuch *Döbereiner* aus Geldmangel verzichten mußte — *Döbereiner* besucht, der, wie *Berzelius* sagte, durch die Entdeckung mit dem Platinschwamm „berühmt geworden war“.

Jeder Erfolg, den das Experiment zutage fördert, wird ausgewertet nach seiner praktischen Verwendungsmöglichkeit. Sowie *Döbereiner* die „feuererregende Tätigkeit“ des Platins kennengelernt hatte, faßte er sogleich — wir hörten bereits davon — den Gedanken, ein neuartiges Feuerzeug zu entwickeln. Den praktischen Wert einer solchen Vorrichtung ermißt man leicht, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es Streichhölzer damals noch nicht gab und man noch mit Feuerstein, Stahl und Schwamm hantierte. Versuche über Versuche werden gemacht; es galt, den sparsamsten Wasserstoffverbrauch ausfindig zu machen, und es galt, dem Platinschwamm eine praktisch brauchbare Form zu geben. Schon gegen Ende Oktober ist *Döbereiner* so weit, daß er ein verbessertes Modell herausbringen kann: Die Zündung erfolgt nicht mehr wie ursprünglich durch losen Platinschwamm, sondern der Platinschwamm ist als festhaftender Überzug auf einer Spirale aus Platindraht angebracht — einer der frühesten Fälle eines Katalysators auf einem Träger.

Das Feuerzeug wurde — das versteht sich von selber — in kürzester Frist ein Gegenstand von allgemeinstem Interesse, nicht allein in Deutschland, sondern auch im Ausland. Noch im gleichen Jahre begann man in England *Döbereiners* Feuerzeuge zu bauen, zum Teil unter weitgehender Abwandlung der äußeren Form. 1825 übernahm *Döbereiner* eine dieser Formen und entwickelte daraus eine Art Reisefeuerzeug, sein „portatives Feuerzeug“. Die uns heute durch Abbildungen und Originale noch geläufigste Form — ein zylindrischer Topf, auf dessen Deckel sich das Wasserstoffventil und der Platinschwamm befinden — stammt wohl aus der Zeit um 1835 und geht mit auf die Ausgestaltung zurück, die *Rudolph Böttger*, ein begeisterter Bewunderer *Döbereiners*, der spätere Erfinder der Sicherheitszündhölzer, dem Feuerzeug gab.

Ebenso rasch wie die Idee des Feuerzeuges kam *Döbereiner* auch der Gedanke, die neuentdeckte Eigenschaft des Platinschwamms für die Gasanalyse nutzbar zu machen. Wiederum reiht er Versuch an Versuch. Er prüft, ob der Platinschwamm bei jedem beliebigen Mischungsverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff wirksam ist; er prüft, ob anwesender Stickstoff sich indifferent verhält und richtet auch wieder sein Augenmerk auf die geeignetste Form des Platinschwamms. Und wiederum stoßen wir hier auf die Anwendung eines Kontaktträgers; denn *Döbereiner* benutzt kleine Kugeln aus Platinschwamm und Töpferton.

*Döbereiners* fortwährendes Streben nach praktischer Nutzbarmachung seiner Erfolge zeigt sich des weiteren in seinem Plan, ein technisches Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure aus Alkohol mit Hilfe von Platinmohr durchzuführen. Dieser Plan stammte bereits aus dem Jahre 1821, als er bei den vorhin schon gestreiften Versuchen über das Verhalten des vermeintlichen „Platinsuboxyds“ gegenüber Alkohol fand, daß dieses „Suboxyd“ die Fähigkeit besitzt, unter bestimmten Bedingungen eine Oxydation des Alkohols zu Essigsäure herbeizuführen. Als er zu seiner Überraschung feststellte, daß das Platinpräparat bei diesem Vorgang völlig unverändert bleibt, stand es für ihn sofort fest, daß damit die Möglichkeit zu einem technischen Verfahren gegeben sei, da man mit ein und derselben Menge des „Suboxyds“ offenbar unbegrenzte Mengen Alkohol verarbeiten könne. Dieses Problem hat er länger als ein Jahrzehnt im Auge behalten und immer wieder durch Versuche zu fördern getrachtet. Ein endgültiger Erfolg ist ihm aber, angesichts des damals aufkommenden Schnellessigverfahrens nach *Schützenberger*, nicht beschieden gewesen.

Während sich *Döbereiner* eifrig solchen praktischen Zielen hingab, ging er gleichzeitig ebenso eifrig darauf aus, weitere experimentelle Einzelheiten über die neue rätselhafte Eigenschaft des Platins zu erforschen. Mit welchem Erfolg, das veranschaulicht uns ein Ausspruch seines Fachgenossen *Pfaff*, der 1824 sagte, daß *Döbereiner* „bereits mit seinem bekannten unermüdlichen Eifer seine Entdeckung nach so vielen Seiten verfolgt hat, daß dem Nacharbeiter fast nichts mehr übrig bleibt“.

Doch jetzt war es nicht mehr *Döbereiner* allein, sondern mit Dutzenden von Arbeiten, die noch innerhalb Jahresfrist von den verschiedensten Seiten unternommen wurden, setzte gleichsam ein erster Einmarsch in breiter Front in das bis dahin unbekannte Gebiet der Katalyse ein. Dieses vielfach verschlungene Wechselspiel neuer Anregungen und Beobachtungen, das uns 1823 und 1824 entgegentritt, war der Anfang einer Entwicklung, die nun nicht mehr abriss: Die katalytische Forschung hatte begonnen; das ist die geschichtliche Bedeutung von *Döbereiners* Entdeckung, und *Döbereiners* katalytische Sendung wird durch die Tatsache noch besonders unterstrichen, daß er der erste Forscher war, der zeitlebens der katalytischen Forschung treu blieb.

Es sei hier darauf hingewiesen, welche bedeutenden Erkenntnisse allgemein-katalytischer Art bereits in jener ersten — *Döbereinerschen* — Epoche der katalytischen Forschung gewonnen wurden, in jener Epoche, die 1823 begann und die bis fast in die Mitte des Jahrhunderts hineinreichte:

Das sind erstens die Erkenntnisse über den starken Einfluß, den die äußere Form des Platins — ob fein verteilt oder kompakt — auf die Wirksamkeit besitzt. Die eingehenden Studien hierüber, die besonders von *Dulong* und *Thénard*, *Döbereiner* selbst und von *Pleischl* angestellt wurden, führten schon sehr frühzeitig zu einer Bevorzugung der feinverteilten Form und zur Verwendung indifferenter Stoffe, wie Ton und Asbest, als Träger.

Zweitens ist es die Erkenntnis, daß gewisse Gase die unerwünschte Eigenschaft haben, die Wirksamkeit des Platins zu vernichten, was wir heutzutage als „Kontaktvergiftung“ bezeichnen. Hier ist neben *Döbereiner* und dem vorhin im Zusammenhang mit dem Feuerzeug erwähnten *Böttger* in erster Linie der Engländer *Turner* zu nennen, ein Schüler *Stromeyers* in Göttingen, der 1824 eine ganz systematische Untersuchung über dieses Unwirksamwerden durchführte.

Damals liefen auch schon Beobachtungen mit unter, die sich als erste Begegnungen mit der „Aktivatorwirkung“ bezeichnen lassen, mit jener Erscheinung, die seit etwa 1910, mit der Ammoniaksynthese anhebend, mit viel Erfolg Anwendung findet. Es handelt sich vor allem um eine Beobachtung *Döbereiners* von 1844, daß die katalytische Wirksamkeit von Platin unter Umständen durch Alkali erhöht wird.

Und schließlich sei nicht vergessen zu erwähnen, daß zwei von denjenigen Katalysen, die später zu wichtiger technischer Bedeutung gelangten, damals bereits entdeckt wurden: Die Oxydation von Schwefeldioxyd in Gegenwart von Platin, 1831 beschrieben von *Peregrine Philipps* in einem englischen Patent, aber auch bereits von *Döbereiner* und von *Magnus* beobachtet, und die Oxydation von Ammoniak an Platin, die *Kuhlmann*, der Stammvater der heutigen Etablissements *Kuhlmann*, 1838 entdeckte.

Wir geraten heutzutage immer wieder in Erstaunen, wenn wir die damals gewonnenen Erkenntnisse an uns

vorüberziehen lassen und feststellen, wie fruchtbar jene frühe — *Döbereinersche* — Epoche der katalytischen Forschung gewesen ist. Es überrascht uns das um so mehr, als nur verhältnismäßig wenig von dem katalytischen Erfahrungsgut jenes Zeitabschnitts in der späteren Generation lebendig blieb. Und wenn wir uns fragen, weshalb hier so vieles dem Vergessen anheimfiel, so wird uns das erst verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts das gewaltige Aufstreben der organischen Chemie in ihren schier unbegrenzten Möglichkeiten zu synthetisch-präparativen Erfolgen und bald auch das mächtige Emporstrebend der allgemeinen Chemie die Kräfte aller Forscher — zumal der besten — derart in Anspruch nahm, daß alles andere wohl oder übel zurücktreten mußte — auch die Katalyse, wobei noch hinzukam, daß in der katalytischen Forschung nach und nach immer mehr die Frage nach dem Wesen der Katalyse in den Vordergrund getreten war, eine Frage, zu deren eindeutigen Beantwortung das damalige experimentelle und theoretische Rüstzeug noch nicht ausreichte<sup>4)</sup>.

*Döbereiner* selbst hat niemals in seinen Arbeiten über die rätselhafte Eigenschaft des Platins sich irgendwie dadurch hemmen lassen, daß eine befriedigende Erklärung noch ausstand. Er hat sich — selbstverständlich — gewisse Vorstellungen über das Wesen der Erscheinung gemacht; er hat aber nie mit besonderer Beharrlichkeit an einer bestimmten Vorstellung festgehalten. So glaubte er zunächst — 1823 —, die Wirkung des Platins sei auf Kräfte elektrischer Art zurückzuführen, indem das Platin zusammen mit dem Wasserstoff eine neuartige elektrische Kette bilde; doch bald spricht er auch von der Möglichkeit — offenbar unter dem Einfluß der kristallelektrischen Lehren *Schweiggers* in Halle, der zahlreiche Fälle von Piezoelektrizität beobachtet hatte — „daß“ — so sind seine Worte — „die ganze Erscheinung durch eine besondere (Krystall-) Form der kleinsten Theile des Platins bedingt sey“. Später — 1834 —, als er genaue Messungen über die Sauerstoffabsorption des Platinmohrs ausgeführt hatte, scheint ihm die Wirkung des Platinmohrs durch eben diese Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbieren, bedingt zu sein.

Was an solchen Äußerungen *Döbereiners* besonders auffällt, ist der Umstand, daß es sich dabei, genau besehen, um kaum mehr als um Einfälle handelt, die ihm da oder dort gerade gekommen sind, und daß er solche Bemerkungen über die mögliche Ursache der Platinwirkung stets nur ziemlich beiläufig bringt. Daraus könnte man schließen wollen, *Döbereiner* habe der Theorie nicht die rechte Wertschätzung entgegengebracht, und dieser Schluß könnte um so leichter gezogen werden, als doch immer wieder das Experiment und die praktischen Anwendungen so stark im Mittelpunkt seiner Ausführungen stehen. Doch wer etwa so denkt, der verkennt *Döbereiners* Art. *Döbereiner* weiß die Theorie sehr wohl zu schätzen, daran kann kein Zweifel sein; aber er bewahrt sich ihr gegenüber jene Überlegenheit und Bewegungsfreiheit des Geistes, die sich da findet, wo man die Theorie nicht als Selbstzweck, sondern als Dienerin betrachtet. Das ist eine Seite *Döbereiners*, die auch seinen Betreuer *Goethe* angezogen haben mag und die *Goethe* bei ihm rühmend hervorhebt — dabei nicht zu Unrecht verallgemeinernd — als „die Liberalität der Chemiker, alle Meinungen und Vorstellungsarten gelten zu lassen und aufzunehmen“, eine Liberalität, die beileibe nichts mit

<sup>4)</sup> Hierüber siehe außer dem schon genannten Buch von *Mittasch* u. *Theis* noch: *Mittasch*, Naturwiss. 21, 729 [1933]; *Theis*, Pharmaz. Ind. 1935, 568.

schwankender Unentschiedenheit oder Gleichgültigkeit oder wohl gar abfälliger Meinung gegenüber theoretischen Dingen zu tun hat, sondern eine Liberalität, die aus dem Bewußtsein erwächst, daß dem Forscher der sichere und feste Boden doch niemals verlorengehen kann, wenn er immer im Auge behält, daß in den Naturwissenschaften aller Fortschritt sich letzten Endes auf dem Experiment gründet. Diese Überzeugung bringt *Döbereiner* auch zum Ausdruck, wenn er sagt: Unsere Naturwissenschaft kann „nur auf dem Wege der Erfahrung, d. h. durch Beobachtung, Versuche und Analogien gefördert werden“.

Daß bei *Döbereiner* durchaus nicht von Mangel an theoretischem Sinn oder auch seherischer Intuition die Rede sein kann, beweist uns auch schon eine eingangs bereits erwähnte Leistung: seine dem Werk *Lothar Meyers* und *Mendelejeffs* weit vorauselende Gruppierung bestimmter Elemente zu Triaden; das beweist uns auch die Tatsache, daß er die noch völlig unerklärten neuen Reaktionen an Platin als wesensgleich vermutet mit dem damals schon einigermaßen erklärten Vorgang des Bleikanümerprozesses; er zeigt hierbei eine Weite des Blicks, die man nicht einmal bei *Liebig* und bei *Berzelius* wiederfindet, die beide sich nicht entschließen konnten, einen Vorgang, der erwiesenermaßen über Zwischenreaktionen verläuft, in die Nähe von Vorgängen zu bringen, die zunächst unerklärlich erscheinen mußten, wie die Knallgasvereinigung an Platin oder die Wasserstoffperoxydzerersetzung am gleichen Metall.

Aber wie sehr *Döbereiner* auch theoretischen Gedanken zugänglich war, hauptsächlich hat ihn immer wieder die praktische Seite der Katalyse gefesselt. Denn eins erschien ihm ganz selbstverständlich: die Aufgabe der Chemie, die Natur uns dienstbar zu machen. Wie stark er an diese Aufgabe glaubte, gerade auch in bezug auf die Katalyse, dafür ist eine Bemerkung bezeichnend, die sich 1834 in *Poggendorffs Annalen* über ihn und seine praktischen Erfolge findet: „*Döbereiner* glaubt, daß jene Empfänglichkeit — gemeint ist das Verhalten von Platinrohr gegenüber Sauerstoff —, richtig benutzt, zu noch größeren Entdeckungen, als die bereits von ihm gemachten, führen werde.“

Von seinen späteren weitgreifenden Plänen sind auf uns gekommen: Der Gedanke, Explosionsmotoren — sie standen damals in den ersten Anfängen ihrer Entwicklung — mit Knallgas zu betreiben und die Zündung mit Platin Schwamm zu bewirken; ferner der Gedanke — wir wissen, daß er undurchführbar ist — mit Hilfe des Platins Zucker synthetisch aus Alkohol und Kohlensäure herzustellen.

Und wenn ich bei dieser Gelegenheit auch von seinen vielen technischen Bestrebungen und Unternehmungen abseits des Platingebietes eine nennen möchte, so deshalb, weil wir hier in München sind: *Döbereiner* hat die Bereitung von Lagerbier nach bayrischer Art mit Erfolg nach Mitteln und Norddeutschland verpflanzt<sup>5)</sup>.

Wenn wir die treibende Kraft aufspüren wollten, die *Döbereiner* jenen starken Glauben an die praktisch-technische Aufgabe der Chemie gab, dann würden wir sie nicht etwa in Motiven des eigenen persönlichen Nutzens suchen dürfen. Dies besagt uns deutlich genug sein Verhalten bei der einen großen Gelegenheit, bei der *Döbereiner* eine katalytische Erfindung mit Leichtigkeit zu einem glänzenden Geschäft hätte ausnutzen können, bei der Erfindung seines Feuerzeuges. Während in verschiedenen Ländern von allerlei Leuten Patente auf ein solches Feuerzeug angemeldet wurden und ihm selber von englischer Seite ein günstiges

Angebot gemacht wurde, hat er auf finanziellen Gewinn verzichtet und — wie er es ausdrückte — „aus Hochachtung vor der Wissenschaft“ seine Erfindung der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt.

Dazu gehörte gewiß schon ein gut Stück Idealismus. Doch nicht nur hier, durch seinen ganzen Lebenslauf zeigt sich diese hohe Gesinnung. Es sei nur ein weiteres Beispiel erwähnt: er, der mit seiner Schar von 9 Kindern nach seinem eigenen Zeugnis „in permanenter Dürftigkeit“ lebte, trug kein Bedenken, zu dem Bau seines Hochschul-laboratoriums in Jena selber 200 Taler aus der Sparkasse seiner Töchter beizusteuern (die ihm dann aber nachträglich von seiner Behörde zurückvergütet wurden).

Die ganze Größe seines Idealismus tritt aber noch viel klarer hervor, wenn man auf die allgemeinen Zeitumstände schaut, unter denen er arbeitete. 1780 geboren, begann er sein Wirken in einer Zeit, in der das deutsche Volk, politisch gesehen, von einer Einheit weit entfernt war. Das war gewiß kein günstiger Boden für eine geregelte Forschertätigkeit. Die Zeit- und Altersgenossen *Döbereiners* in Frankreich und England, z. B. *Thénard*, geboren 1777, und *Gay Lussac*, geboren 1778, oder *Humphry Davy*, ebenfalls 1778 geboren, hatten es, was ihre Schaffensmöglichkeiten anging, von vornherein leichter gehabt. Denn in jenen Ländern, in denen, im Gegensatz zum damaligen Deutschland, auf der breiten Grundlage eines großen Landes ein gewisser Grad von Großzügigkeit gewährleistet war, hatten längst Einrichtungen entstehen können — wie die Académie des Sciences oder die Royal Institution —, die durch ihr Ansehen dem forschenden Naturwissenschaftler nicht nur häufig materiellen, sondern — was sicherlich noch mehr bedeutete — einen ideellen Rückhalt geben konnten. Das fehlte damals in Deutschland. Chemische und überhaupt jede naturwissenschaftliche Forschung blieb damals in deutschen Landen eine Angelegenheit, die man höchstens nebenher betreiben konnte, als Arzt oder — so war es meist der Fall — als Apotheker. Wer aber chemisches Forschen, so wie es *Döbereiner* tat, als er mit 30 Jahren, ebenfalls aus der Apothekerlaufbahn kommend, nach Jena ging, als Lebensaufgabe ansehen wollte und als Lebensberuf, der mußte unter den damaligen Verhältnissen schon ein ganz besonderes Maß an innerer Berufung zu solch einer Aufgabe in sich fühlen.

Und es ist gewiß richtig, wenn wir sagen: Nicht aus materiellen Beweggründen betrieb *Döbereiner* Chemie, ja in Grunde auch nicht etwa aus einem Streben nach Anerkennung und Ehren, sondern er betrieb Chemie, einem inneren Gesetz folgend; er mußte so handeln, weil er der Chemie verfallen war. Wer das versteht, mag sich bewegen fühlen, beim Rückblick auf die katalytische Sendung, die *Döbereiner* erfüllte, ein Wort *Nietzsches* abzuwandeln und hier zu sagen: Die Schaffenden sind die großen Liebenden. Ohne ein leidenschaftliches Verfallensein ist wahres schöpferisches Schaffen nicht möglich! —

Dies ist das Bild eines Mannes, der vor mehr als hundert Jahren der Begründer der katalytischen Forschung wurde. Männer von hohem Namen und — in der Tiefe ihres Wesens — ähnlicher Art haben sein Werk weitergeführt: *Berzelius*, *Liebig*, *Schönbein*, *Wilhelm Ostwald*. Sie und viele weitere Helfer haben im 19. Jahrhundert die Grundlage dafür geschaffen, daß heute nicht nur die katalytische Forschung ihren hohen Stand erreicht hat, sondern auch die Anwendung der Katalyse in der Industrie eine Mannigfaltigkeit und einen Reichtum an Erfolgen zeigt, an denen der so leicht zu begeisternde *Döbereiner* seine helle Freude haben würde.

[A. 130.]

<sup>5)</sup> J. Schiff: Der Chemiker J. W. Döbereiner und seine Beziehungen zu Goethe, Breslau 1911, S. 8.