

Het katalyserende grensvlak tussen chemie en fysica*

„Bey alle dem bleibt aber das Zweifeln mit Vernunft die vortreflichste allgemeine Regel; wer an nichts zweifelt, prüfet nichts, und wer nichts prüfet, entdecket nichts.

Wer also Entdeckung machen will, muss prüfen, zweifeln und nicht leichtgläubig seyn”.

J. C. Wiegand, 1781.

541.128.13

In het jaar 1895 publiceerde *H. G. Wells* zijn utopisch boek getiteld „The Time Machine”. Het apparaat dat met deze titel is aangeduid zou de bijzondere eigenschap bezitten dat het zich met grote snelheid langs de tijdsas van de vier-dimensionale wereld kan bewegen. De passagiers van dit wonderbaarlijke vervoermiddel kunnen dus reizen naar de toekomst ondernemen of – met behulp van de achteruitversnelling – een bezoek aan het verleden brengen.

Deze tijdsmachine bestaat alleen in het rijk der fantasie en is daarom gevrijwaard tegen verkeersongevallen die het werkelijke reizen gevaarlijk maken. Dit geeft mij de moed om U uit te nodigen vandaag met mij een reis door de tijd te ondernemen. Hierbij zullen wij ons voertuig op het spoor der heterogene katalyse plaatsen. Wij zullen zien hoe dit fenomeen ontdekt werd, hoe men het heeft toegepast en tot een van de steunpilaren van onze hedendaagse industrie heeft gemaakt en vooral hoe men gedurende 140 jaren ernaar gestreefd heeft dit verbazingwekkende verschijnsel te begrijpen.

De reden waarom ik U tot deze merkwaardige reis uitnodig is de volgende. Het is een traditie dat een nieuwbenoemd hoogleraar bij zijn oratie de toehoorders laat weten welke problemen het vak behelst dat in zijn leeropdracht is omschreven. Bovendien wordt van hem verwacht dat hij duidelijk maakt welk stempel hij op het vóór hem liggende onderzoek hoopt te drukken. Voor een vakgebied met een lange universitaire traditie zal de nadruk op het tweede aspect vallen. Voor een nieuw gebied dat voor het eerst in Nederland aan een universiteit wordt gedoceerd, vind ik echter dat het de spreker betaamt om in alle bescheidenheid aan zijn toehoorders uit te leggen wat dit nieuwe leergebied eigenlijk inhoudt. Juist voor dit doel lijkt mij de tijdsmachine een prachtig hulpmiddel. Een korte beschrijving van de historische groei van ontdekkingen en inzichten zal U naar ik hoop in staat stellen om de problematiek van de katalyse te zien en een oordeel te vormen hoe de vele nog te onderzoeken vraagstukken kunnen worden aangepakt.

Tijdens deze reis zal onze tijdsmachine zich met uiteenlopende snelheden bewegen. Eén keer zullen wij uitstappen en de persoon van een vroeg onderzoeker ontmoeten. Op sommige weggedeelten zal het uitzicht door mist worden belemmerd en ons eraan herinneren dat de historische groei van een probleem niet altijd de meest logische en rationele is. De ontwikkeling van de wetenschap gehoorzaamt niet aan het principe van *Fermat*. Verder zal U opvallen dat onze reisroute veel overeenkomst vertoont met moderne wegen in het

grensgebied tussen bevriende landen. Waar verkeers-technische factoren dit wenselijk maken verlopen deze wegen voor grote stukken over het territorium van het ene dan weer van het andere land. Het pad van de katalyse loopt over grote afstanden op het gebied van de scheikunde, de steilste stukken liggen echter op dat van de natuurkunde. Het langste stuk – meer dan 800 miljoen jaren – behoort tot de biologie. Dit zullen wij echter op onze reis alleen als een imposante bergketen in de verte zien liggen, want wij zullen ons beperken tot dat gedeelte van de katalyse dat met het bijvoeglijk naamwoord „heteroogeen” wordt aangeduid.

Laten wij onze reis beginnen met een korte alhoewel niet alomvattende definitie van de begrippen katalysator en katalyse. Een katalysator is een stof die de snelheid van een chemische reactie verhoogt zonder zelf te worden verbruikt. In vele gevallen is, wanneer een katalysator ontbreekt, de reactiesnelheid onmeetbaar klein; eerst het contact met de katalysator leidt tot een spontane reactie. Katalyse is dus de verandering van een reactiesnelheid die door een katalysator wordt bewerkstelligd. Zijn de reagerende stoffen en de katalysator in één fase aanwezig bijv. in een oplossing, dan spreken wij van homogene katalyse. Is daarentegen het contact tussen katalysator en reagerende stoffen tot een fasegrensvlak beperkt, wordt de term heterogene katalyse gebezigd.

De eerste vermelding in de wetenschappelijke literatuur van een waarneming die wij tegenwoordig tot de heterogene katalyse zouden rekenen, danken wij aan *J. Priestley*. Hij schrijft in 1783 dat hij alcohol damp door de verhitte steel van een stenen tabakspijp heeft geleid. Hierbij werd de wijngest „converted into inflammable air, and it was that kind which burns with a lambled white flame”. M.a.w. alcohol was in contact met het aardewerk ontleed in etheen en water. Dit verschijnsel werd in 1795 door de Amsterdamse arts *Deimann* samen met *Van Troostwijk*, *Bondt* en *Lauwrenbourgh* verder onderzocht. Zij vonden dat het materiaal aardewerk essentieel is voor deze reactie. Werd de alcohol damp door een glazen pijp geleid, dan bleef de ontleding achterwege. Wanneer echter aardewerkscherven in de glazen pijp werden gelegd dan ontstond weer etheen. Kort daarna ontdekte de Haarlemse arts *M. van Marum* dat alcohol damp ook in contact met verhit koper of ijzer ontleedt. In dit geval ontstaat koolstof en een brandbaar gas. Bij talrijke andere door hem onderzochte metalen bleef, onder overigens dezelfde omstandigheden, de koolvorming achterwege.

Op deze eerste waarnemingen van omzettingen aan een vaste katalysator volgen andere, door *Thénard*, *Berthollet*, *Gay-Lussac* in Parijs en *Sir Humphry Davy* in Londen. Daar steeds andere gasreacties en andere

* Rede, uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van buitengewoon hoogleraar in de heterogene katalyse aan de Rijksuniversiteit te Leiden op vrijdag 21 februari 1964.

vaste stoffen werden onderzocht, bleef het gemeenschappelijke van al deze waarnemingen voor de onderzoekers echter verborgen. Daarbij zijn de vondsten van *Sir Humphry* bijzonder spectaculair. Toen hij een van te voren verhitte platinadraad in een vat bracht dat met een brandbaar gas en lucht was gevuld, begon de draad opeens fel te gloeien. De kleur van de draad werd weldra donkerder, maar bleef rood totdat het brandbare gas volkomen verbruikt was. *Sir Humphry* concludeerde dat het zuurstofgas en het brandbare gas in contact met de hete draad zich zonder vlam verenigen en daarbij zoveel warmte afgeven als nodig is om de platinadraad gloeiend te houden en de eigen verbranding voort te zetten. De draagwijdte van zijn ontdekking ontging *Davy* echter. Daar koud platina hoegenaamd geen effect had, vermoedde hij dat het geringe warmtegeleidingsvermogen van platina verantwoordelijk is voor de effecten van dat metaal in verhitte toestand.

En toch bleek juist dit metaal platina voorbestemd om de ogen van de wetenschappelijke onderzoekers te openen voor het verschijnsel heterogene katalyse. Om dit gebeuren gade te slaan zullen wij onze tijdsmachine stoppen in het jaar 1823 in het laboratorium van *Johann Wolfgang Döbereiner* in Jena in het Duitse Groothertogdom Sachsen-Weimar.

Deze *Döbereiner* was een zeer bijzonder man. Hij was opgegroeid onder armoedige omstandigheden; als zoon van een koetsier had hij nauwelijks een lagere, laat staan middelbare schoolopleiding genoten. Werkend in een apotheek raakte hij vertrouwd met en enthousiast voor de chemie. Als een onvermurwbaar autodidact studeerde hij in zijn vrije tijd natuurwetenschappen en talen. Ofschoon zijn pogingen om als zelfstandig ondernemer nieuwe chemische processen te ontwikkelen niet tot economische winsten leidden – de Napoleontische oorlogen zetten een streep door vele veelbelovende plannen – verwierf hij een dusdanige reputatie onder zijn tijdgenoten dat hij, die nooit aan een universiteit had gestudeerd, in 1810 op voorstel van de hoogleraar *Gehlen* uit München benoemd werd tot buitengewoon hoogleraar voor chemie, farmacie en technologie te Jena.

Wij maken ons tegenwoordig zo bezorgd over de toeneming van de studieduur in de laatste tijd. Is het niet een uitdaging voor ons als wij zien dat de uitzonderlijk begaafde en uitzonderlijk ijverige student in staat kan worden geacht onafhankelijk van studieschema's zijn eigen weg te vinden?

Döbereiner vatte zijn opdracht die met een jaarwedde van 300 daalders benevens $5\frac{1}{2}$ mud koren en 9 mud gerst gehonoreerd werd zeer ernstig op. Hij was in Midden-Europa de eerste hoogleraar in de chemie die niet alleen doceerde maar zijn studenten ook zelf chemische experimenten liet doen. Hij piekerde over de wetmatigheden in de chemische elementen en ontdekte de „*triaden*” zoals chloor, broom, jood en calcium, strontium, barium. Deze triadenleer was een

belangrijke stap op de weg naar het periodiek systeem der elementen. Op grond van zijn triaden voorspelde hij de atoomgewichten van broom en iridium.

Twee jaar na zijn benoeming had hij het element in handen waar reeds *Sir Humphry* mee had geëxperimenteerd nl. een stuk platina-erts uit Columbia. Dit stuk was niet toereikend voor vele proeven. Maar toen begon Vrouwe Fortuna te glimlachen en het genie te hulp te komen. De zoon van de Groothertog trouwde met een Russische Grootvorstin, en deze vrouw *Maria Paulowna* zorgde ervoor dat *Döbereiner* platina-erts uit de Oeral gestuurd kreeg en dat de voorraad niet opraaakte.

De ontwikkeling van de wetenschap gehoorzaamt niet aan het principe van *Fermat*, er is ook nog ruimte voor de glimlach van Fortuna.

Döbereiner ontwikkelde een proces om platina in fijn verdeelde vorm als spons te bereiden. Werd een mengsel van alcohol damp en lucht over platina geleid, dan trad weer verbranding op. Werd echter platina in vloeibare alcohol gebracht, dan speelde zich een andere reactie af: alcohol werd *selectief* geoxideerd tot azijnzuur. Daarmee was de selectieve katalyse in vitro ontdekt en het verband met de natuurlijke gisting – een homogene katalyse – kwam aan het daglicht.

Op 27 juli 1823 onderzocht *Döbereiner* weer een gasreactie. Platinaspons werd in filtreerpapier gewikkeld en bij kamertemperatuur werd het reactievat met waterstof gevuld. Daarna werd lucht toegelaten. Binnen enkele minuten was alle zuurstof verbruikt. Werd zuivere zuurstof in plaats van lucht toegelaten, dan was de reactie zo heftig dat het omhullende filtreerpapier verkoolde. Liefst 30 keer heeft *Döbereiner* deze proef op die dag herhaald. Het belangrijke verschil met de experimenten van *Davy* is dat alle stoffen in het begin op kamertemperatuur waren. Een week later werd dan de vlam der heterogene katalyse letterlijk en figuurlijk ontstoken: *Döbereiner* legde platinaspons op een horlogeglas en richtte vervolgens een waterstofstroom op het monster. Binnen enkele seconden trad een ontvlaming op, een waterstofvlam op het platina-oppervlak. De befaamde aansteker van *Döbereiner* was geboren. Hij heeft het experiment in vele variaties herhaald en vond dat het metaal ook dan niet veranderd was wanneer het meer dan 1000 keren de ontsteking teweeg had gebracht.

Gelukkig bezitten wij een aantal originele documenten waarin *Döbereiner* zijn spontane gevoelens heeft neergeschreven. Een uitlaat hiervoor was zijn correspondentie met – en dat zult U misschien vreemd vinden – zijn minister van Staat, of zoals wij zouden zeggen de Minister van O. K. en W. Waarom vinden wij dit eigenlijk vreemd? Is het niet onze vurige wens dat de regeringsautoriteiten ons wetenschappelijk werk een warm hart toedragen? Zien wij niet geheime haast utopische wensdromen vervuld wanneer wij horen dat de bejaarde minister van Sachsen-Weimar zijn rijtuig beklom en van Weimar naar Jena reisde wanneer de

hooggeleerde chemicus weer iets leuks had gevonden?

Nu was deze excellentie wel meer dan een gewoon minister van Staat. Zijn naam: *Johann Wolfgang von Goethe*. Het is dezelfde *Goethe* die U kent als een groot dichter. Het is echter ook dezelfde *Goethe* die als student aan een van zijn vriendinnen schrijft in welke wetenschappen hij zich verdiept en dan plotseling verklaart: „Und die Chymie ist noch immer meine heimlich Geliebte”. Ik heb getracht te doorgronden waar deze liefde van *Goethe* voor de chemie haar oorsprong vindt en ben terecht gekomen in de nabijheid van de zaal waar wij vandaag bijeen zijn gekomen. Het was een boek van de Leidse hoogleraar *Boerhaave* dat op de jonge *Goethe* grote indruk had gemaakt en hem tot de „heimliche Liebe” voor de chemie heeft gebracht.

In de correspondentie tussen *Johann Wolfgang von Goethe* en *Johann Wolfgang Döbereiner* vinden wij een brief van *Döbereiner* geschreven op 29 juli 1823 dus in dezelfde week waarin hij de waterstofvlam op platina voor het eerst beleefde. In deze brief schrijft hij onder meer:

„...Ich erlaube mir, Ew. Exzellenz von einer Entdeckung Nachricht zu geben, welche, vom physikalischen und elektrochemischen Gesichtspunkte aus betrachtet, im hohen Grade wichtig erscheint.

Ich finde nämlich in einer zusammenhängenden Reihe von Versuchen,... dass das rein metallische staubförmige Platin die höchst merkwürdige Eigenschaft hat, das Wasserstoffgas durch blosser Berührung und ohne alle Mitwirkung äusserer Potenzen zu bestimmen, dass es sich mit Sauerstoffgas zu Wasser verbindet, wobei eine bis zum Entglühen des Platins gesteigerte Summe von Wärme erregt wird. Die Verbrennlichkeit jenes Gases wird durch die Berührung mit Platinstaub so sehr erhöht, dass es eine Mischung von 0,99 Stickgas mit 0,01 Sauerstoffgas total desoxydiert, eine Wirkung, welche durch die stärksten elektrischen Funken nicht mehr veranlasst werden kann. Diese so sehr erhöhte Verbrennlichkeit des Wasserstoffgases kann nichts anderes als das Resultat eines höchst gesteigerten, positiv elektrischen Zustandes desselben sein, und so hätten wir denn hier eine neue elektrische Kette, bestehend aus einer elastischflüssigen und einer starren Substanz...”

Wij zien hier een systematisch onderzoeker aan het werk, die de waargenomen verschijnselen scherp analyseert, en naar een theoretische verklaring voor zijn bevindingen zoekt. *Döbereiner* heeft de katalyse benaderd als iemand die ernaar streeft tot de wortel van het fenomeen door te dringen. De door hem geopperde verklaring is intussen weliswaar verlaten. Hierbij moeten wij ons realiseren dat wij met onze tijdsmachine in een periode zijn aangekomen waar de phlogistonleer werd vervangen door de nieuwe elektrochemische zienswijze. Onder leiding van *Berzelius* in Zweden ving deze opvatting haar zegetocht aan, ongeremd nog door de kennis van de grenzen die haar zijn gesteld.

Het vuur van de waterstofvlam op platina slaat

onmiddellijk over naar de andere Europese laboratoria. In zijn jaarverslag noemt *Berzelius* de ontdekking van *Döbereiner* de meest briljante van de verslagperiode. Het is mij niet mogelijk om ook maar de namen op te noemen van hen die in 1824 – één jaar na het zo juist beschreven experiment – deze proeven herhaald en verder uitgewerkt hebben. De lijst van hun namen lijkt op een „who is who in chemistry” van die tijd. *Döbereiner* werkt intussen verder. Zijn aansteker wordt commercieel ontwikkeld. Het spectaculaire van dit apparaat wordt duidelijk als wij bedenken dat de lucifer nog niet was uitgevonden. Daarnaast werkt hij aan het bereiden van andere vormen van platina. Te vaak wordt vergeten dat hij de eerste was die katalyse aan metalen films bestudeerde. Voor dit doel ontwikkelt hij een techniek om een platinaspiegel op glas aan te brengen. Ook het metaal-op-drager systeem danken wij aan hem. Hij impregneert een aluminasilicaat met platina en heeft daarmee het prototype van de moderne platform katalysator in handen, een katalysator die tegenwoordig onmisbaar is in de olieraffinaderijen en die het leeuwedeel van de wereldproductie aan platina verslindt.

Onder de onderzoekers die direct op *Döbereiner* aansluiten verdienen twee Italiaanse fysici onze aandacht. Nog in 1824 herkennen *Bellani* en *Fusini* dat de katalyserende werking een eigenschap van het platina-oppervlak is. Terwijl *Döbereiner* nog over absorptie sprak denken zij duidelijk in termen van de moderne adsorptietheorie. Of zij als scheppers van deze theorie kunnen worden aangezien is om taalkundige redenen moeilijk uit te maken. Want zij schrijven Italiaans en het subtiele verschil tussen absorptie en adsorptie verdwijnt in hun term „assorbimento”. Belangrijker dan woorden zijn echter begrippen. Zij spreken over moleculaire attracties (attrazione moleculare) tussen het platina-oppervlak en de gasmoleculen die hierdoor tot een „combinazione dei gas allo stato nascente” komen. Deze opvatting uit 1824 zal eerst een eeuw later door *Langmuir* nader worden gepreciseerd.

Een ander fysicus die door *Döbereiner*'s ontdekking gestimuleerd wordt is *Michael Faraday* in Engeland die reeds eerder samen met *Humphry Davy* de eigenschappen van platinadraden had onderzocht. Hij komt onafhankelijk van *Bellani* tot de conclusie dat het hier om een eigenschap van het metaaloppervlak gaat. Extreem dunne vliësjes van een verontreiniging kunnen de platinakatalysator volkomen „vergiftigen”; door verwijdering van deze oppervlaktehuidjes wordt de katalytische activiteit hersteld.

Daarmede zijn de belangrijkste elementen uit deze beginperiode verzameld. Wij weten nu dat een katalysator een chemische reactie bij veel lagere temperatuur kan doen plaatsvinden dan bij afwezigheid van de katalysator. Wij weten dat hij een reactie selectief naar een bepaald produkt kan „sturen” en dat de katalysator hierbij geen macroscopische verandering

W

ondergaat. Tenslotte zien wij dat wij hier met een typische eigenschap van het grensvlak tussen vaste stof en gas of vloeistof te doen hebben.

Het facit uit alle bekende waarnemingen wordt getrokken door *Jöns Jacob Berzelius*. Hij legt de nadruk op het duidelijke verband tussen deze verschijnselen en de processen in de levende cel van dier en plant. Deze voltrekken zich immers ook bij lage temperatuur met een snelheid die veel hoger is dan in vitro. Reeds *Döbereiner* had platina gebruikt om een gistingsproces na te bootsen. *Berzelius* ziet hier een aanwijzing voor de mysterieuze levenskracht de „vis vitalis”. Dit getuigt van grote visie. Wij weten tegenwoordig dat inderdaad de meeste processen in de levende cel katalytisch zijn. Meer nog, katalysatoren zijn een onmisbare voorwaarde voor het verschijnsel leven. In zijn boek over de oorsprong van het leven op aarde heeft de Russische schrijver *A. I. Oparin* kortgeleden uiteengezet dat het samenspel van katalytisch werkende aminozuren aan de wieg staat van de eerste levensverschijnselen in de primitieve coacervaten die volgens hem als voorlopers van alle tegenwoordig levende organismen op aarde moeten worden opgevat.

Berzelius is de schepper van het woord *katalyse*. Deze nieuwe term is voor hem een pendant voor het reeds bestaande woord *analyse*. Volgens hem zijn de besproken verschijnselen het resultaat van een mysterieuze „katalytische kracht” die bepaalde stoffen bezitten. O, had hij dit maar liever nooit gezegd! Werd niet reeds de hooggeleerde magister Faustus gehoord door de duivel met:

„Denn eben wo Begriffe fehlen,
Da stellt ein Wort zur rechten Zeit sich ein”?

Erger nog, in een latere editie van zijn boek wordt deze katalytische kracht door *Berzelius* als een „vis occulta”, een duistere kracht gedoodverfd.

Een storm van verontwaardiging breekt los en verdeelt Europa in twee kampen. Zijn scherpste criticus vindt *Berzelius* in *Justus von Liebig*. Diens onwil richt zich op het gevaar dat er in schuilt wanneer een complex van nog onbegrepen verschijnselen aan een expres hiervoor gepostuleerde geheimzinnige kracht wordt toegeschreven, dus iets dat bezijden de „gewone” natuurwetten zou staan en niet in het bouwwerk van de exacte natuurwetenschappen ingepast kan worden. In een brief aan *Friedrich Wöhler* zegt *Liebig* onverbloemd „... Weisst Du denn nicht, dass die Esel, welche in Deutschland Bücher schreiben, seine katalytische Kraft, ohne zu prüfen, annehmen und unseren Kindern in den Kopf setzen werden, weil sie bequem und die Faulheit begünstigend ist... Gibst Du nicht zu, dass die ganze Idee von der katalytischen Kraft falsch ist?”

Door vele historici is *Liebig* beschuldigd van kortzichtigheid en woordenzifterij. Het is echter mijn overtuiging dat hij dit verwijt niet verdient; in tegendeel, het schijnt mij toe dat *Liebig* een profetische blik heeft gehad. Tot op heden wordt de katalyse door vele

chemici als een soort alchimistisch abracadabra beschouwd.

Zo schrijft *Jellinek* nog in 1962 „Wat doen wij mijne collegae chemici wanneer wij de invloed van een zekere stof op de snelheid van een chemische reactie beschrijven als katalyse? Halen wij dan niet ook occulte krachten te hulp? Is het begrip katalyse iets anders dan een doodoener, een etiket, een eufemisme voor: ik weet nog geen verklaring?”

Zelfs een onderzoeker als *H. Taylor* die baanbrekend werk in de katalyse heeft verricht, laat zich in 1931 ontvallen, dat je een chemische reactie eigenlijk niet meer „echt” katalytisch kunt noemen zodra het reactiemechanisme is opgehelderd.

Ondanks alle bezwaren is de woordstam *καταλυσις* in alle Indogermaanse talen gehandhaafd. In het Chinees en Japans zijn echter eigen termen ingevoerd, – *Tsu Mai* resp. *Shokubai* – die letterlijk huwelijksbemiddelaar betekenen en dus inderdaad zeer treffend de werking van een katalysator op reagerende moleculen weergeven. Weliswaar blijkt deze huwelijksmakelaar ook als advocaat bij echtscheidingen op te treden, want ook ontledingsreacties worden gekatalyseerd.

Onze tijdsmachine rijdt nu meer dan een halve eeuw door een dorre streek waar de bloem van het inzicht in het wezen der katalyse bijzonder schaars is. Dit is niet alleen het gevolg van de occulte kracht die als doodoener op het begrip werkt, maar ook te wijten aan de opkomst van een nieuwe spectaculaire tak van de chemie nl. de organische chemie die de volle aandacht van verscheidene generaties van chemici boeit. Hierdoor treden andere problemen op de achtergrond.

Wel vinden wij in deze jaren een toenemend begrip voor gaskinetiek en chemische reacties in het algemeen. Door het werk van *van 't Hoff* en van *Arrhenius*, van *Maxwell* en *Boltzmann* wordt het duidelijk dat de snelheid van chemische reacties bepaald wordt door een energiegrootte nl. de activeringsenergie. *Wilhelm Ostwald* wijst erop dat de activeringsenergie door een katalysator wordt verlaagd. Een tweede belangrijke ontwikkeling is de voortschrijdende precisering van het begrip chemisch evenwicht. Men begint zich plotseling te herinneren dat bij de onderzoeken van *Thénard* en *Dulong* aan de ammoniakontleding steeds een niet ontlede rest overbleef. Het evenwicht ligt dus niet volledig aan de kant van de ontledingsprodukten. Dit geeft de burger de moed om zich ook aan de synthese van ammoniak uit de elementen waterstof en stikstof te wagen. Het baanbrekende werk van *Fritz Haber* over deze synthese is U voldoende bekend, de katalytische verbranding van ammoniak tot salpeterzuur door *W. Ostwald* eveneens. Daarmee is de basis gelegd voor de kunstmestindustrie en dus ook voor de oplossing van het wereldvoedselprobleem. Daarmee zijn ook de eerste katalyseonderzoekers genoemd die met de Nobelprijs werden onderscheiden, t.w. *Haber* en *Ostwald*.

Het werkelijke begrip van datgene wat zich aan het

katalysatoroppervlak afspeelt is in al deze jaren echter niet veel verder gekomen dan wat reeds *Bellani* in 1824 had gevoeld toen hij de termen „assorbimento”, „attrazione moleculare” en „combinazione dei gas allo stato nascente” neerschreef. Toch valt één belangrijke omwenteling in de denkwijze van sommige onderzoekers waar te nemen. Terwijl *Berzelius* nog uitdrukkelijk stelt dat de katalytische werking niets te maken zou hebben met eventuele chemische affiniteiten tussen katalysator en reagerende stoffen, verklaart reeds *Deacon* in 1870 dat hij wel degelijk gelooft in een chemische wisselwerking als oorzaak van de katalyse-werking. *Deacon* spreekt met gezag; het door hem in 1867 ontwikkelde proces, de bereiding van chloor door oxidatie van zoutzuur over koperchloride als katalysator, is het eerste op grote schaal toegepaste heterogeen katalytische proces van de chemische industrie.

Na deze dorstperiode rijdt onze tijdsmachine in 1904 een nieuw vruchtbaar landschap binnen. In dat jaar begint een jonge Amerikaan aan zijn promotie-onderzoek in het laboratorium van *Walter Nernst* in Göttingen. Zijn naam is *Irving Langmuir*. Het onderwerp is de dissociatie van gassen in contact met verhitte metalen draden. In het bijzonder onderzoekt *Langmuir* de dissociatie van waterdamp in contact met een hete platinadraad. Daar hebben wij weer dezelfde stoffen bij elkaar die reeds *Döbereiner* combineerde: waterstof, zuurstof, waterdamp en het oppervlak van zuiver platina. Het promotie-onderzoek is voor *Langmuir* het begin van een levenswerk. Als hij enige jaren later een bezoek brengt aan het General Electric Laboratorium te Schenectady in zijn vaderland staart hij geboeid naar de gloeilamp, een ding uit glas met een gloeiende wolframdraad in het midden die nog op veel hogere temperatuur kan worden gebracht dan de lagersmelende platinadraden. Hij overziet meteen de grootse mogelijkheden om met dit eenvoudige hulpmiddel de wisselwerking tussen gasmoleculen en het oppervlak van een schoon metaal te bestuderen. Hij treedt in dienst van dit laboratorium en zal het voor de rest van zijn leven trouw blijven.

De verzamelde werken van *Irving Langmuir* beslaan twaalf lijvige boekdelen. In het korte bestek van mijn oratie wil ik hieruit slechts enige punten ophalen die voor de toekomst van het katalyse-onderzoek van doorslaggevende invloed werden.

1. Totdat *Langmuir* zich in deze problemen verdiepte gold het als een uitgemaakte zaak dat het krachtveld in de nabijheid van een vast oppervlak zich ver in de ruimte uitstrekt net als bij een elektrisch of magnetisch veld. Men dacht dat in de nabijheid van het oppervlak een geleidelijke verdichting van het gas optreedt, als het ware een atmosfeer „en miniature” waar dan de botsingskans tussen de moleculen groter werd. Zo dacht *Faraday* en zo dacht nog *Bodenstein*. De eerste grote verdienste van *Langmuir* was het om deze opvatting voorgoed overboord te gooien. Adsorptie is een gevolg van

krachten die alleen maar op zeer korte afstanden werkzaam zijn, afstanden van de orde van grootte der atomaire dimensies. Behalve de zwakke fysische adsorptie is *chemisorptie* mogelijk waarbij bindingen tussen de atomen van het oppervlak en die van het vastgehouden molecuule gevormd worden. Deze bindingen zijn van dezelfde aard en sterkte als in de normale chemische moleculen. Door chemisorptie worden telkens één of meer oppervlakte-atomen verzadigd. Anders gezegd, het oppervlak is sinds *Langmuir* geen bron meer van een diffuus in de ruimte stekend veld maar een schaakbord met een aftelbaar aantal plaatsen. Vorming en ontleding van chemisorptiecomplexen zijn belangrijke deelstappen in elke katalytische reactie.

2. Bij de chemisorptie worden niet alleen nieuwe bindingen gevormd, er worden vaak ook bindingen gebroken, d.w.z. de adsorptie is dissociatief. Bijv. een waterstofmolecuule wordt bij chemisorptie op platina in twee atomen gebroken, i.p.v. de H-H-binding komen twee Pt-H-bindingen.
3. Bij een katalytische reactie tussen twee partners zijn twee gevallen denkbaar. Óf beide partners worden aan het oppervlak geadsorbeerd en reageren dan met elkaar óf één partner wordt gechemisorbeerd en de reactie treedt op wanneer een gasmolecuule van de andere partner vanuit de gasfase tegen het chemisorptiecomplex botst.
4. Door de aanwezigheid van het chemisorptiecomplex worden de fysische eigenschappen van het oppervlak ingrijpend gewijzigd. Bijv. de elektronen-emissie van een wolframdraad kan door gasadsorptie met een factor 100 000 worden verhoogd of verlaagd.

Het tekent het genie van *Langmuir* dat deze inzichten die met eenvoudige experimentele middelen kwantitatief geanalyseerd werden, wel in hun tijd volkomen revolutionair waren maar intussen dermate gemeengoed zijn geworden dat men zich er haast voor geneert om ze tegenover een gehoor als vandaag nog eens te herhalen. *Langmuir* is de stichter van een nieuw gebied der chemie nl. de grensvlakchemie en hiervan is de heterogene katalyse maar een deelgebied.

De ontdekking dat adsorptie de eigenschappen van het oppervlak sterk verandert werd het begin van een nieuwe fase van onderzoek. Het is dus mogelijk de eigenschappen van vaste stoffen binnen ruime grenzen door adsorptie te variëren en zodoende aan te passen aan een praktisch doel. Hiervan maakt bijv. de radio-buizenindustrie veel gebruik. Belangrijker voor de onderzoeker is dat men deze veranderingen meten kan en hieruit conclusies kan trekken over de aard van het chemisorptiecomplex. *J. A. Becker*, *J. H. de Boer* en *R. Suhrmann* zagen de kansen die hierdoor geboden werden. Door hun werk en dat van hun volgelingen werd onze kennis van de chemisorptie belangrijk verbreed. Inmiddels heeft de tijdsmachine ons in het tijdperk van de nu levende onderzoekers gebracht en

ik reken het mij tot een bijzondere eer aan dat enigen hunner vandaag hier aanwezig zijn.

Er moest echter nog een praktisch probleem worden opgelost om deze onderzoeken op een zinvolle manier uit te kunnen voeren. De affiniteit van het vaste stofoppervlak voor vele gassoorten is nl. zo groot dat het erg moeilijk is om een goed gedefinieerd schoon oppervlak te hanteren. Een eenvoudig rekensommetje leert dat alleen onder ultrahogvacuüm een redelijk schoon oppervlak kan blijven bestaan. Hiermee bedoel ik een drukgebied in de orde van grootte van 10^{-10} mm kwik. Dat is een tienbiljoenste atmosfeer. Gelukkig heeft de moderne ultrahogvacuümtechniek ons in staat gesteld deze extreme vacua te bereiken. Bovendien heeft ons de moderne fysica een aantal verfijnde methoden aan de hand gegeven om adsorptiecomplexen te bestuderen. Niet alleen de elektronenemissie maar ook de elektrische weerstand van films wordt door adsorptie meetbaar veranderd. Verder ondergaan de röntgenabsorptie, het Hall-effect en het magnetisme meetbare en interpreteerbare veranderingen. Door elektronspinresonantie kan de aanwezigheid van radicaalonen in en op het oppervlak worden aangetoond. Van bijzondere draagwijdte werd dat twee Russische onderzoekers *Terenin* en *Yarovslavskii* erin slaagden om van moleculen die op een fijn verdeeld oxide waren geadsorbeerd het infraroodspectrum te meten. Daar de absorptiebanden duidelijk afwijken van die van gasvormige moleculen beschikken wij hierdoor over een methode om de atoombindingen in het adsorptiecomplex nauwkeurig te bestuderen. Deze methode werd door *Eischens* in de Verenigde Staten verder verfijnd zodat ook adsorptie aan metaaldeeltjes spectroscopisch kan worden bestudeerd. Door de verandering van deze banden als functie van druk, temperatuur en tijd te meten is het mogelijk de kinetiek van de processen aan het oppervlak direct te vervolgen. Tenslotte moet ik op de *Müller*-projector (veldemissiemicroscop) wijzen, die ons in staat heeft gesteld ook de geadsorbeerde individuen direct te zien. Hierbij is gebleken dat de plaatsen op verschillende vlakken van een metaaléénkristal aanzienlijk in attractie verschillen. Het verschil in sterkte van de adsorptiebinding op twee verschillende kristalvlakken is vaak groter dan wanneer we twee verschillende metalen vergelijken. Met behulp van deze onderzoeken kon worden aangetoond dat zowel de ruimtelijke rangschikking van de atomen als ook hun onverzadigdheid voor de sterkte van de adsorptiebinding van invloed is.

Naast dit arsenaal van fysische methoden maakt het moderne katalyse-onderzoek uiteraard gebruik van alle hulpmiddelen die de chemie ons biedt. Ik noem maar als voorbeeld de mogelijkheden die met isotopen gemerkte moleculen ons bieden om een reactiemechanisme op te helderen.

Het onderzoek van de katalyse ontvangt een grote stimulans niet alleen uit de nieuwsgierigheid van de

academische onderzoeker. De enorme toeneming van de industriële betekenis van de heterogene katalyse stelt de categorische eis om dit verschijnsel goed te begrijpen. Volgens *Boreskov* verloopt thans 70 % van de processen der chemische industrie over een heterogene katalysator; van de nieuwe in de laatste jaren ontwikkelde processen zijn 90 % katalytisch. De katalyse is uit het rariteitenkabinet van vroege onderzoekers gegroeid tot een factum van nationale en internationale economische betekenis waar jaarlijks miljarden mee zijn gemoeid.

Vrijwel alle thans in de praktijk gebruikte katalysatoren zijn gevonden voordat men hun werkwijze in detail begreep. Voor een groot percentage hiervan is de werking thans in grote trekken bekend. De sleutel voor het begrip is de kennis van de bindingen die bij het ontstaan en het ontleden van het chemisorptiecomplex gevormd en verbroken worden. De veelheid van de genoemde fysische en chemische methoden stelt ons in staat om deze bindingen te karakteriseren, hun sterkte te meten, de wetmatigheden te leren kennen en ook voor nog niet onderzochte systemen de katalytische werking te *voorspellen*. In een klein aantal gevallen is het laatste inderdaad gelukt.

Sinds de katalyse is bevrijd van het taboe van een occulte kracht is een nieuwe wereld voor de onderzoeker opengegaan. Een wereld van twee-dimensionale systemen aan het oppervlak van een vaste stof. Vele systemen bleken veel ingewikkelder te zijn dan men had durven denken. Een en eenzelfde gas kan met een gegeven oppervlak verscheidene duidelijk onderscheidbare typen van adsorptiecomplexen vormen. De eigenschap van een adsorberend atoom of ion wordt bepaald door valentie en omringing en deze weer door andere bouwstenen van het kristalrooster. De doelmatigheid van de thans beschikbare experimentele methoden en het betere begrip van de bindingskrachten in vaste stoffen wettigen echter de optimistische hoop dat de talrijke nog bestaande knopen bij systematisch onderzoek zullen worden ontward. Naarmate onze kennis van de bindingen in de vaste stof en in metaalorganische complexen toeneemt zullen wij de energetische en structurele factoren, die het verloop van katalytische reacties beheersen, beter leren begrijpen.

Litteratuur

1. *Johann Christian Wiegleb* „Handbuch der allgemeinen Chemie“, Friedrich Nicolai Verlag, Berlin u. Stettin 1781.
2. *A. Mittasch, E. Theis* „Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse“, Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin 1932.
3. *Julius Schiff* „Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner (1810-1830)“, Hermann Böhlhaus Nachfolger Verlag, Weimar 1914.
4. *C. Guy Suits, Harold E. Way* (Editors) „The Collected Works of Irving Langmuir I-XII“, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1962.