

62. Fresenius, Prot. des Ver. deutsch. P. C. F. 1900.
 63. Ostwald, Rigaische Industriezeitung 1883.
 64. Hart und Meyer, T.-Z. 1895.
 65. Zulkowsky, Ber. d. österr. chem. Ges. 1889, S. 57.
 66. Michaelis, T.-Z. 1900, S. 861.
 67. Feichtinger, Über die chem. Eigenschaften mehrerer bayer. hydr. Kalke im Verhlt. zu Portl.-Zem. München 1858.
 68. Erdmenger, T.-Z. 1879 No. 1, 14, 20, 49.
 69. Hart, T.-Z. 1900.
 70. Schönaich-Carolath, Chem. Centr. 1866, S. 1062.
 71. Zsigmondy, Chem. Centr. 94, S. 1064.
 72. Fremy, C. r. 60, S. 993.
 73. Foy, Ann. ind. 1887, S. 90.
 74. Ludwig, T.-Z. 1901, S. 2084.
 75. Kuhlmann, C. r. Mai 1841.
 76. Erdmenger, Dingl. Journ. 218, S. 507.
 77. Knipp, Östr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1865, No. 40 und 41.
 78. Mann, T.-Z. 1877, No. 26 und 30.
 79. Michaelis, Journ. f. prakt. Chem. 100, S. 257—303.
 80. Erdmenger, T.-Z. 1878, S. 232, 250, 259, 378.
 81. Le Chatelier, T.-Z. 1892, S. 1032.
 82. Erdmenger, Chem.-Zeit. 1894, S. 1064.
 83. Vicat, Ann. de chim. et phys. 1820.
 84. Michaelis, T.-Z. 1892, S. 403 und 124.
 85. Schuliatschenko, Chemic. News 1869, S. 190.
 86. Hewitt, T.-Z. 1893, S. 211.
 87. Hart, T.-Z. 1901, S. 1157.
 88. Le Chatelier, C. r. 94, S. 867.

II.

89. Erdmenger, Dingl. pol. Journ. 215, S. 578.
 90. Heintzel, T.-Z. 1898, S. 80.
 91. Tomci, Protokoll des Ver. deutsch. P.-Z. F. 1880.
 92. Levoir, Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 1886, S. 59.

III.

93. Fuchs, Gesammelte Schriften. München 1829, S. 113.
 94. Knauss, Württembergisches Gewerbeblatt 1855, No. 4.
 95. Rivot und Chatoney, C. r. 153, S. 302 und 785.
 96. Schuliatschenko, Chemic. News 1869, S. 190.
 97. Knapp, Dingl. Journ. 265, S. 184.
 98. Perodill, Dingl. Journ. 255, S. 76.
 99. Le Chatelier, Bull. de la soc. chim. 42, S. 82.
 100. Zulkowsky, Erhärtungstheorie der nat. und künstl. hydr. Bindemittel. Broschüre 1901.
 101. Erdmenger, T.-Z. 1879, No. 1, 19, 20, 49.
 102. Hauenschildt, Wochenschr. d. nieder-östr. Gew. Ver. 1881, S. 271.
 103. Rinne, T.-Z. 1889, S. 408.
 104. Feichtinger, Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1858, S. 69.
 105. Meyer-Mahlstatt, Protokoll des Ver. deut. P. C. F. 1901.
 106. Jex, T.-Z. 1900, S. 1856, 1886, 1919.
 107. Erdmenger, T.-Z. 1880.
 108. Michaelis, Chem. Zeit. 1893, S. 1243.
 109. Heldt, J. pr. Ch. 1894, S. 129 u. 202 bis 237.

IV.

110. Schoch, T.-Z. 1895, S. 46.
 111. Tetmayer, Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1883, S. 234.
 112. Michel, Journ. f. prakt. Chem. 33, S. 548.
 113. A. Meyer, Bulletin Boucares 1901, No. 6.
 114. Erdmenger, T.-Z. 1880, No. 1—42.
 115. Le Chatelier, Bull. de la soc. chim. 42, p. 82.
 116. Jex, T.-Z. 1900, S. 1856—1919.
 117. Landrin, Compt. rend. 96, p. 156, 379, 841, 1229.
 118. Michaelis, Journ. prakt. Chem. 100, S. 257—303.
 119. Michaelis, Verhandlungen des Ver. zur Beförderung des Gewerbetleißes 1896, S. 317.
 120. Erdmenger, Chemiker Zeit. 1893, S. 982.
 121. Rivot u. Chatoney, Compt. rend. 153, p. 302 u. 785.
 122. Kuhlmann, Compt. rend. Mai 1841.
 123. Berthier, Ann. de chim. et phys. 22, p. 62.
 124. Fremy, Compt. rend. 60, p. 993.
 125. Lieven, Archiv für die Naturkunde von Livland, Estland u. Kurland IV, S. 45.
 126. Michaelis, Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1880, S. 194.
 127. Rebuffat, T.-Z. 1899, S. 782, 823, 853, 900.
 128. Heldt, Journ. f. prakt. Chem. 94, S. 124 bis 161.
 129. Vicat, Ann. de chim. et phys. 5, S. 387.
 130. Wolters, Dingl. Journ. 214, S. 392.
 131. Levoir, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1886, p. 59.
 132. Le Chatelier, T.-Z. 1892, S. 1032.
 133. Erdmenger, T.-Z. 1881, S. 782, 823, 883, 900.
 134. Hauenschildt, Wochenschr. d. nieder-östr. Gew.-Ver. 1881, S. 271.
 135. Winkler, Dingl. Journ. 175, S. 208.
 136. Knapp, Aut. Bericht der Wiener Weltausstellung 1873, III, Abt. I, p. 566—595.
 137. Michel, Journ. f. prakt. Chem. 33, S. 548.
 138. Michaelis, Bericht des internat. Verb. 1898 u. Protokoll des Ver. d. P.-Z. F. 1899.
 139. Le Chatelier, T.-Z. 1900, S. 1144.
 140. Bauer, Wien. akad. Ber. 30, S. 226.
 141. Kowalewsky, T.-Z. 1887, S. 728.
 142. Villeneuve, Compt. rend. 31, 55 u. 68, S. 389.
 143. Schuliatschenko, Dingl. Journ. 205, S. 335.
 144. Meyer-Mahlstatt, Protokoll des Ver. d. P. C. F. 1901.
 145. Schott, Versammlung des Ver. d. P.-Z. F. 1903.
 146. Michaelis, Chem.-Zeit. 1893, S. 982.
 147. Berthier, Ann. de chim. et phys. 22, p. 62.
 148. Schafhäutl, Dingl. Journ. 122.
 149. Fremy, Compt. rend. 67 u. 1203.
 150. Erdmenger, T.-Z. 1878, S. 232, 250, 259, 378.

Zwischenreaktionen.

Von F. Riedel.

Die Idee des beweglichen Gleichgewichts gehört zu denjenigen Irrtümern der Chemie, die noch nicht allseitig als solche erkannt sind. Vom atomistischen Standpunkte erklärt

sich damit allerdings sehr einfach das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe: es verdampfen in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle als sich niederschlagen. Nach thermodynamischer Denkweise repräsentiert aber das Gebilde ein Perpetuum mobile. Wenn ein Stoff freiwillig aus dem Zustande A in den Zustand B übergeht, so vermehrt sich seine Entropie. Der umgekehrte Vorgang müßte dann von einer Entropieverminderung begleitet sein. Das ist hier ausgeschlossen, da er ja von selbst eintreten soll, Vorgänge dieser Art aber nur unter Entropievermehrung vor sich gehen können.

Für den Atomistiker ist das bewegliche Gleichgewicht eine Wirklichkeit, für den Thermodynamiker nur das Bild einer solchen. Die Lehrbücher schweigen sich im allgemeinen über das wahre Sachverhältnis aus. An und für sich käme dem Gegenstand auch keine große Bedeutung zu, wollte man sich nur auf umkehrbare Gleichgewichte koexistenter Phasen beschränken. Das ist jedoch nicht der Fall. Um die Geschwindigkeitsänderung zu erklären, die eine Reaktion durch Zusatz eines Katalysators erfährt, zieht man wiederum das bewegliche Gleichgewicht zur Erklärung heran. Die Ausgangssubstanzen A treten mit dem Katalysator K zu einem Zwischenprodukt Z zusammen, das ebenso rasch wie es entsteht sich zu den Endprodukten E zersetzt. Von physikalisch-chemischer Seite ist bislang die Möglichkeit dieser „Theorie der Zwischenreaktionen“ nicht bestritten worden, wenn schon, insbesondere von Ostwald, mit Nachdruck auf die Unwahrscheinlichkeiten hingewiesen worden ist, welche diese Theorie enthält. Ich glaube aber doch, daß es Gründe gibt, welche auch in diesem Falle die Möglichkeit eines beweglichen Gleichgewichts vollständig ausschließen.

Angenommen, das Stoffgemisch S gehe reversibel aus dem Anfangszustand A in den Endzustand E über. Gibt es nun für diese Reaktion einen Katalysator, so sieht die Theorie einen zweiten, indirekten Weg vor, der das gleiche Resultat liefert. Durch Vermischen mit dem Katalysator werden die Substanzen S aus dem Zustande A zunächst in den Zustand $A + K$ gebracht. Dieser geht sodann in das Zwischenstadium Z über, das sich sofort in den Endzustand $E + K$ begibt. Entfernt man aus dem erhaltenen Gemisch den Katalysator, so ist auf diesem ebenfalls reversiblen Wege wie beim direkten Wege A in E übergeführt worden. Vorausgesetzt ist hierbei allerdings, daß die algebraische Summe der Arbeiten, die zur Einführung und zur Entfernung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch erforderlich sind,

gleich Null ist. Es läßt sich aber übersehen, so führt Ostwald¹⁾ aus, „daß in den meisten Fällen diese Bedingung mit großer Annäherung erfüllt ist“. Praktisch wird es auch vielfach genügen, wenn man die Ausgangsprodukte dem Reaktionsgemische in dem Maße zuführt, wie man die Endprodukte entfernt.

Da die beiden eben beschriebenen Vorgänge reversibel gedacht sind, so kann man bei der Durchführung jeder die gleiche maximale Arbeit gewinnen, denn wäre das nicht der Fall, würde beispielsweise die direkte Reaktion mehr Arbeit liefern als die indirekte, so brauchte man nur das Reaktionsgemisch nach Ablauf der direkten Reaktion auf dem indirekten Wege in den Anfangszustand zurückzubringen und könnte so durch Wiederholung des Turnus beliebig viel Arbeit aus nichts gewinnen.

Es scheint so auf den ersten Blick, als befände sich die Theorie der Zwischenreaktionen in herrlichster Übereinstimmung mit thermodynamischen Grundsätzen. Indessen ist die von der Theorie angenommene indirekte Reaktion geradezu ein Unikum. Sie zeitigt nämlich bei ihrem Ablaufe einen merkwürdigen Nebeneffekt, eine periodisch funktionierende Maschine, die ohne Aufwand von Arbeit läuft: Von selbst tritt der Katalysator in die chemische Verbindung ein, von selbst tritt er aus.

Besonders drastisch gestaltet sich der Beweis dieser Behauptung, wenn man annimmt, die Reaktion sei eine Gasreaktion und erfolge unter Wärmeabsorption. Bringt man dann das Reaktionsgemisch zunächst ohne Katalysator mit einer Wärmequelle von der Temperatur T in Berührung und läßt den Prozeß isotherm und reversibel vor sich gehen, so wird man hierdurch aus der Wärmequelle die maximale Arbeit gewinnen auf Kosten der eintretenden Zustandsänderung.

Jetzt wiederhole man den Vorgang unter Zuhilfenahme eines Katalysators, trenne ihn jedoch, wie es die Theorie der Zwischenreaktionen tut, in zwei Teile, indem man zunächst die Ausgangsprodukte mit dem Katalysator mischt und die Reaktion bis zur Bildung des Zwischenproduktes isotherm und reversibel voranschreiten läßt. Hiernach lasse man in gleicher Weise das Zwischenprodukt in die Endprodukte übergehen und entferne dann aus diesen den Katalysator.

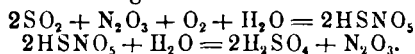
Die erste wie die zweite Teilreaktion verwandele wie vorher Wärme in Arbeit unter Hervorrufung einer gewissen Zustandsänderung. Die Summe der erhaltenen Ar-

¹⁾ Ostwald, Grundriß, III. Aufl. S. 519.

beiten ist natürlich gleich der maximalen. Kombiniert man aber die beiden Prozesse, so erhält man ein Unding. Denn jetzt zeigt es sich, daß die maximale Arbeit gewonnen worden ist auf Kosten einer bleibenden und einer nicht-bleibenden Zustandsänderung. Das verstößt gegen den Inhalt des zweiten Hauptsatzes, der in Thomson'scher Fassung besagt: „Es ist unmöglich, während eines gegebenen Zeitraums Arbeit zu gewinnen aus der tiefsten der gegebenen Wärmequellen vermittelt eines Systems von Körpern, welches zu Ende des Zeitraums genau denselben Zustand wieder annehmen soll, den es zu Anfang hatte.“ Nur die Umwandlung von A in E vermag Wärme in Arbeit umzusetzen. Der Kreislauf des Katalysators ist hierzu völlig untauglich. Sollte er wirklich in endlicher Zeit stattfinden, so müßte man Arbeit aufwenden. Die äußeren Umstände, unter welchen die Reaktion vor sich geht, bleiben aber dieselben, ob man nun den Katalysator zugibt oder nicht. Die von der Theorie angenommenen Zwischenreaktionen sind hiernach unmöglich und können nicht zur Erklärung der katalytischen Geschwindigkeitsänderung eines chemischen Prozesses dienen.

Es liegt nahe, die eben gegebenen Be-

trachtungen auf diejenige technische Katalyse anzuwenden, die zur Aufstellung der Theorie der Zwischenreaktionen Veranlassung gegeben hat. Das ist der Bleikammerprozeß. Bekanntlich wird dieser heutzutage durch folgende Gleichungen versinnbildlicht:



Nach dem obigen ist kein Zweifel, daß der Sachverhalt durch diese Gleichungen nicht richtig wiedergegeben wird. Damit ist nicht gesagt, daß die obigen Gleichungen nicht etwa einzeln für sich realisiert werden könnten. Es ist nur gesagt, daß in einem und demselben Phasensystem beide Reaktionen nicht gleichzeitig vor sich gehen können. Findet sich in der Bleikammer Nitroschwefelsäure, so kann diese unmöglich ein Zwischenprodukt sein¹⁾. Sie ist lediglich ein Nebenprodukt.

Es bleibt abzuwarten, ob man meinen Überlegungen wird Fehler nachweisen können. Sollte das nicht der Fall sein, so wird man nicht umhin können, die Theorie der Zwischenreaktionen, wie auch sonst, aus der herrschenden Theorie des Bleikammerprozesses auszuschalten, d. h. die letztere völlig zu verwerfen und durch zweckmäßigere Gedanken zu ersetzen.

Iserlohn, im April 1903.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 10./23. April 1903.

S. Ssalaskin macht in seinem und Fr. E. Kowalewskys Namen Mitteilung über die Verdauung von krystallinischem Hämoglobin aus dem Pferdeblut. Beim mehrtägigen Behandeln desselben mit Magensaft vom Hunde bei 37° wurden folgende Spaltungsprodukte isoliert: Alanin, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Tyrosin und, wie es scheint, Pyrrolidincarbonensäure. Magensaft ist also im stande, Eiweißkörper nicht nur bis zu Peptonen, sondern auch bis zu krystallinischen Produkten zu spalten. Auch mit Eieralbumin wurden Versuche angestellt.

S. Ssalaskin berichtet in Th. Rotarskys Namen über das Antialbumid. Der Verf. kommt zur Überzeugung, daß dasselbe, sowie auch Antipepton, im Eiweißmolekül nicht vorhanden ist, sondern sich erst bei Spaltung des Moleküls unter gewissen Bedingungen bildet.

D. Konowaloff macht eine vorläufige Mitteilung über die Beziehung zwischen der Wärmetönung des Lösen und Änderung der Tension des Dampfes. — Derselbe Forscher berichtet über die Wirkung von organischen Säuren (Butter-, Isobutter-, Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure)

auf Äther. Die starken Säuren (die drei letzteren) drücken stark die Dampftension des Äthers in Lösungen herab, sie bilden anscheinend mit Äther Verbindungen, die wahrscheinlich den Oxoniumderivaten angehören; dabei werden auch bedeutende Wärmemengen frei.

A. Ginsberg berichtet über den Nachweis der Äthylensbindung in Aminen mit Kaliumpermanganat. Alle Amine entfärben Permanganat; wenn man aber dieselben mit Chloranhydrid der Benzolsulfosäure nach O. Hinsberg behandelt, wird der Stickstoff so zu sagen fixiert und nun entfärben nur die ungesättigten Amine Permanganat. Diese Reaktion kann auch in Essigesterlösung bequem vorgenommen werden; Kaliumpermanganat, mit Wasser befeuchtet, löst sich in Essigester mit dunkelvioletter Farbe auf.

¹⁾ Ostwald hat dies bereits in seinem „Grundriß“ pag. 517 als Vermutung ausgesprochen. Daß er auch noch aus besonderen Gründen der herrschenden Theorie des Bleikammerprozesses abhold ist, geht aus folgenden Worten hervor: „Man hat der Nitroschwefelsäure auch noch eine besondere Rolle bei der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer zuschreiben wollen. Indessen ist diese Rolle einstweilen noch so hypothetisch, daß sie keiner eingehenden Schilderung bedarf.“ (Grundlinien d. anorg. Chemie, p. 341.)