

Herrn F. Riedels Einwand gegen die Zwischenreaktionen.

Von G. Bredig und F. Haber.

Herr F. Riedel (d. Zeitschr. 1903, S. 493) glaubt aus der Thermodynamik schließen zu dürfen, daß die Annahme einer Zwischenreaktion zur Erklärung katalytischer Reaktionsbeschleunigung unzulässig sei. Er erläutert dies an dem Falle der wärmeabsorbierenden Gasreaktion und schöpft daraus ein Argument gegen die Auffassung der Nitrosylschwefelsäure als Zwischenkörper im Bleikammerprozeß.

Herr Riedel erklärt, daß der isotherm-reversible Vorgang einer wärmeabsorbierenden Gasreaktion nicht über die Zwischenstufe einer Verbindung (A, K) des Ausgangsmaterials (A) mit dem Katalysator (K) laufen kann, weil dies mit dem zweiten Hauptsatz in Widerspruch sei. Diesen zitiert er zum Beweise in der Thomsonschen Fassung: „Es ist unmöglich, während eines gegebenen Zeitraumes Arbeit zu gewinnen aus der tiefsten der gegebenen Wärmequellen vermittels eines Systemes von Körpern, welches zu Ende des Zeitraumes genau denselben Zustand wieder annehmen soll, den es zu Anfang hatte“. Dieser Satz sagt nur aus, daß ein isothermer Kreisprozeß, bei welchem das System am Anfang und am Ende aus dem unveränderten Ausgangsmaterial A und dem Katalysator K besteht, die Arbeit Null liefert. In dem von Herrn Riedel mißverstandenen Falle liegt aber kein wirklich in Summa vollständiger, isothermer Kreisprozeß, sondern eine isotherme Verwandlung vor, welche das Ausgangsmaterial A in das unzweifelhaft verschiedene Endprodukt E unter Arbeitsgewinn überführt. Von einer solchen lehrt die Thermodynamik das Gegenteil dessen, was Herr Riedel behauptet, nämlich, daß das Arbeitsergebnis der reversibel geführten Verwandlung unabhängig vom Verwandlungsweg ist. Sie läßt damit, wie z. B. in Plancks Beweis des Entropiesatzes (Thermodynamik, Leipzig 1897 §126 ff.) eingehend ausgeführt ist, beliebige umkehrbare Zwischenvorgänge auf diesem Verwandlungsweg zu, wenn dieselben nur vollständig rückgängig gemacht werden. Wenn also in dem Modell von Herrn Riedel der Katalysator zu Anfang

und zu Ende im selben Zustand ist und somit, für sich betrachtet, eine Verwandlung erfährt, die vollständig rückgängig gemacht wird, so wird dieser in den Gang des isotherm reversiblen Prozesses eingeflochtene Vorgang, den wir einen partiellen Kreisprozeß nennen können, ausdrücklich von der Thermodynamik als möglich anerkannt.

Weiterhin hat aber die Frage der Reaktionsbeschleunigung durch den Katalysator mit der Thermodynamik des isotherm-reversiblen Vorganges gar nichts zu tun. Ein System, welches in einem isotherm-reversiblen Kreisprozeß begriffen ist, befindet sich stets unendlich nahe dem Gleichgewicht. Ein Katalysator aber ist ein Stoff, der ein in erheblichem Abstand vom Gleichgewicht befindliches System zur rascheren Annahme des Gleichgewichtszustandes bringt. Beim isotherm-reversiblen Umsatz findet kein Verlust an freier Energie statt. Eine Reaktion, die katalytisch beschleunigt abläuft, erfolgt stets unter Verlust an freier Energie. Vielleicht ist der Ausdruck noch deutlicher, daß die Wirkung des Katalysators in der Beschleunigung des Energieverlustes besteht. Die theoretischen Gesichtspunkte über Katalyse hätte Herr Riedel aus den physiko-chemischen Büchern von van't Hoff und Ostwald entnehmen können. Doch sei er hier wegen der jetzt vorwaltenden Definition der Katalysatoren noch auf die zusammenfassende Studie des einen von uns (G. Bredig, die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung in L. Aschers und K. Spiros Ergebnissen der Physiologie Abt. I 1902, Verlag von Bergmann, Wiesbaden) verwiesen. Wenn Herr Riedel sich auf Ostwald (Grundriß S. 517) zum Beweise einer gewissen Übereinstimmung bezieht, so hat uns das ganz besonders überrascht. Was Herr Ostwald an jener Stelle sagt, ist genau das Gegenteil von dem, was Herr Riedel beweisen will. Herr Ostwald erklärt es nämlich als möglich, daß die beschleunigende Wirkung der roten Dämpfe auf die Schwefelsäurebildung auf Zwischenreaktionen beruht. Er betont, daß die neue Auffassung der Katalyse als Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit etwaiger Mittätigkeit von Zwischenstoffen nicht vorgreift. Er läßt auch keinen

Zweifel darüber, daß nach seiner Meinung die Frage des Zwischenstoffes experimentelle Prüfung zu ihrer Entscheidung fordert und, wie er betont, auch erlaubt. Daß die Zwischenreaktion im Falle der wärmeabsorbierenden Gasreaktionen und in dem — beiläufig bemerkt dieser Klasse nicht zugehörigen — Bleikammerprozeß aus thermodynamischen Gründen unmöglich ist, hat Ostwald nicht vermutet. Auch in seinem bekannten Hamburger Vortrage über „Katalyse“ sagt Ostwald im Gegensatz zu der Behauptung Riedels auf S. 20 wörtlich: „Es ergibt also keinen Widerspruch mit allgemeinen Gesetzen, wenn wir annehmen, daß eine gewisse Reaktionsfolge über einen Zwischenstoff schneller erfolgt als die unmittelbare Reaktion ohne diesen“. (Über Katalyse, Ostwald. Leipzig 1902, Verlag Hirzel). Ostwald bringt lediglich zur Geltung, daß die Rolle des Zwischenkörpers von Fall zu Fall bewiesen werden muß, und daß es ihm noch fraglich ist, ob eine genauere physikochemische Untersuchung die Rolle der Nitrosylschwefelsäure im speziellen Falle als Zwischenstoff bestätigen wird. Inzwischen ist in einer Reihe einschlägiger Fälle die Frage nach der Rolle des Zwischenkörpers geprüft worden und Herr Riedel würde bei Durchsicht der bezüglichen Literatur leicht haben erkennen können, daß diese neueren experimentellen physikochemischen Untersuchungen dem Zwischenkörper bei der Katalyse immer mehr Bedeutung einräumen. Wir verweisen auf J. Wagner Z. f. physik. Chem. 28, 78 (1899), Brode, dieselbe Zeitschr. 37, 290 (1901) Federlin, dieselbe Zeitschr. 41, 565 (1902), Schilow, dieselbe Zeitschr. 42, 641 (1903), H. Goldschmidt, Z. f. Elektrochem. 8, 866 (1902), Bredig und Walton, Z. f. Elektrochem. 9, 114 (1903).

Wenn wir uns hier gegen Herrn Riedel wenden, so geschieht es lediglich, weil wir in seiner Notiz eine Klasse von Veröffentlichungen treffen wollen, die sich in neuerer Zeit zum Schaden des jungen Zweiges der angewandten physikalischen Chemie ver-

mehren. Es steht bald hier, bald dort jemand auf, der Plancks wertvolle Thermodynamik oder ein gutes Werk über physikalische Chemie durchgesehen hat, und hält sich befähigt, technische Dinge vom physiko-chemischen Standpunkte zu beurteilen oder zu reformieren, ohne sich der experimentellen Forschung zu bedienen, welche der Physikochemiker so wenig entbehren kann, wie der Analytiker oder Synthetiker. Es macht auf den, der der Theorie ferner steht, meist zuerst einen bedeutenden Eindruck, wenn auf Grundlage der großen thermodynamischen Sätze ohne alle experimentellen Zwischenglieder Folgerungen für ein chemisches Einzelgebiet gezogen werden, deren Verlässlichkeit nach der Darstellung des Autors so groß ist, wie die Verlässlichkeit jener thermodynamischen Grundlagen selbst, aus denen sie gefolgert werden. Nur zu oft erweisen sich aber solche Dekrete bei näherem Zusehen als unfruchtbar oder, wie hier, als unrichtig. Der ursprüngliche Eindruck des Respektes verwandelt sich dann nur zu leicht beim Fernerstehenden in ein Mißtrauen gegen das Maß von Aufklärung, das für technisch-chemische Prozesse von der physikalischen Chemie zu erwarten ist. Es unterliegt für uns keinem Zweifel, daß dieses Mißtrauen zu Unrecht besteht und physikochemische Betätigung in angewandter, technischer und biologischer Chemie schon heute vielfach unentbehrlich und für die weitere Entwicklung dieser Zweige von größtem Vorteil ist. Aber um Erfolge zu erreichen, muß eingesehen werden, daß die experimentelle Einzelforschung unerläßlich ist und Schreibtisch-Spekulationen die Entwicklung nur aufhalten. Die großen thermodynamischen Sätze besitzen die Bedeutung exakter, heuristischer Prinzipien, durch welche auch gewisse Vorgänge mit Sicherheit ausgeschlossen werden; aber nur bei wirklich richtiger Handhabung und nur durch das Bindeglied des Experiments lassen sie sich fruchtbar mit chemisch-technischen Spezialdingen verknüpfen.

Karlsruhe und Heidelberg, 28. Mai 1903.

V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie.

II.

Sektion I (Analytische Chemie, Apparate und Instrumente).

Über einheitliche Titersubstanzen.

Die Frage nach einheitlichen Titersubstanzen ist auf dem dritten internationalen Kongreß für angewandte Chemie von J. Wagner-

Leipzig angeregt und dort der internationalen Analysenkommission überwiesen worden, in deren Auftrag sie G. Lunge-Zürich bearbeitet hat (s. unten). Für den zur Zeit tagenden Kongreß hat J. Wagner das Referat über den Gegenstand, O. Kühling-Berlin das Korreferat übernommen.