

dustrie zu sprechen. Im Sinne Lam prechts möchte ich darauf hinweisen, daß England wirklich keinen Grund hat, sich über seine Stellung in der Welt und über seine Erfolge und speziell darüber zu beklagen, daß vielleicht das eine oder andere Land in der einen oder anderen Industrie ihm überlegen ist. England hat eine hochentwickelte Kohlen- und Eisenindustrie. Seine Textilindustrie, sowohl was Spinnen als Weben anbetrifft, steht unerreicht da. Es ist mit Kolonien, die ihm untertänig sind, in einer Weise versehen, wie kein anderes Volk der Erde, und nur in der Kohlenteerindustrie muß es auf Grund der natürlichen Verhältnisse und Bedingungen in zweiter Linie rangieren. Warum soll in diesem einzigen Punkt nicht einmal Deutschland den Vorrang haben? Wir machen genügende Mengen von allen organisch-chemischen Produkten, um die gesamte Welt damit zu versorgen. Wir stellen sie auch zu so billigen Preisen zur Verfügung, zu denen sie sicherlich in England nicht herzustellen sind. Wir liefern sie vor allem gern und bereitwilligst der außerordentlich entwickelten englischen Veredelungsindustrie, den Färbereien und Druckereien, die sich im Zusammenhang mit der Textilindustrie hier, wie nirgends in der Welt, kräftig und mächtig entwickelt hat. Lassen Sie daher in diesem Punkte Deutschland seinen Platz an der Sonne, und trösten Sie sich einmal damit, daß dort die Verhältnisse tatsächlich nach jeder Richtung hin günstiger als in England liegen.

Daß die Wiege der Kohlenteerindustrie aber hier gestanden, hat einen großen Vorteil, den ich heute besonders betonen möchte, und auf den mein Toast ausklingen soll. Wäre das Mauve hier nicht vor 50 Jahren gefunden worden, hätten Sie nicht in Perki einen Mann gehabt, in dem sich wissenschaftliche und technische Veranlagung gleichmäßig paarten, und wäre diese Industrie dann nicht gewandert, so würden wir nicht Gelegenheit haben, heute hier das fünfzigjährige Jubiläum international feiern zu können.

Uns Deutschen war es dadurch möglich, nach London zu pilgern, um, wie wir dies heute morgen schon getan, unseren englischen Vettern die herzlichsten Glückwünsche zu dem seltenen Fest zu überbringen. Der heutige Tag bietet uns willkommene Gelegenheit zur Beseitigung mancher politischer Mißverständnisse, welche beiden Nationen nicht nutzen, sondern schaden, die Bruderhand zu reichen.

Wir wünschen der englischen chemischen Industrie von Herzen Gedeihen und Erfolg. Die hier anwesenden zahlreichen Vertreter der deutschen chemischen Industrie reichen mit großem Vergnügen ihre Hand willig und gern den Brüdern diesseits des Kanals, in der Hoffnung, daß nie Feindschaft uns trennen, sondern daß in unserem beiderseitigen Interesse und für das Wohlergehen der ganzen Welt Friede und Freundschaft zwischen uns bestehen mögce.

So bitte ich denn die hochverehrten deutschen Kollegen, sich zu erheben und nach echt deutscher Sitte die Gläser bis zum Rand zu füllen und einzustimmen in den Ruf:

„Die chemische Industrie Englands Hurra! Hurra!“

## Gedanken über Katalyse.

Von Dr. F. RASCHIG - Ludwigshafen a. Rh.<sup>1)</sup>

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Hochgeehrte Anwesende!

Vor 6 Wochen vereinigten sich die Vertreter der angewandten Chemie der ganzen Erde in der Stadt der Städte, in Rom. Angesichts der Zeugen einer ruhmvollen Vergangenheit, wie sie sich gleich eindrucksvoll nirgends mehr beieinander finden, suchten sie auf dem Boden der Siebenbürgenstadt in regem Meinungsaustausch Kraft und Stoff zu fernem Wirken.

Heute versammeln sich die deutschen Chemiker in Deutschland historischer Stadt, in Nürnberg, wo, wie sonst nirgends in unserem Vaterlande, die Denkmäler der deutschen Vergangenheit auf uns einwirken, wo wir auf Schritt und Tritt genahmt sind an den Geist einer uns fern liegenden Zeit, an das Schaffen unserer Altvorder, an die geschichtliche Bedeutung des deutschen Bürgertums. Und hier suchen wir Lust und Anregung zu weiterer Arbeit.

Was — so möchte man fragen — treibt die Chemiker in die historischen Städte? Lage es für uns Vertreter einer der jüngsten Wissenschaften nicht näher, moderne Weisheitstempel aufzusuchen, Industriestädte neuesten Datums, Mittelpunkte der rapidesten Verkehrsentwicklung? Oder liegt auch in uns Chemikern ein Teil von jener Kraft, die jedem wissenschaftlich Tätigen eigen ist, von dem Bestreben, alles, was sich uns an neuen Erscheinungen darbietet, logisch mit bekanntem zu verknüpfen, zurück zu verfolgen auf schon Gesehenes und Erklärtes, auf seine Anfänge, kurz, alles historisch zu betrachten? Es scheint wirklich so, und die Freude, welche auch uns beseelt, wenn wir die Stadt eines Hansaehs und Albrecht Dürer durchwandern, und sich uns hier so recht die Vorstellung aufdrängt, daß alles, was wir heute in unserem deutschen Vaterlande an Errungenschaften der Kultur besitzen, am Wohlstand, Macht, Einfluß, an gesundem Bestreben nach Fortschritt auf allen Gebieten, uns nicht als Geschenk des Himmels plötzlich in den Schoß gefallen ist, sondern entstanden durch Jahrhundertelange Arbeit, gewachsen, langsam und allmählich aus engen und beschränkten Verhältnissen heraus — ist diese Freude nicht derselben Art, welche sie auch der Chemiker empfindet, wenn er sich ein wenig in die Geschichte seiner Wissenschaft vertieft und auch da sieht, wie zu dem großen mächtigen Gebäude in emsiger Tätigkeit Stein auf Stein getragen werden mußte, von denen keiner seinen Platz finden konnte, bevor nicht der unter ihm liegende fest und sicher stand? Erlebt nicht auch die Chemie jedes Jahr, daß Fragen auftauchen und Probleme gestellt werden, scheinbar neu und unvermittelt, und bei näherem Zusehen findet man, daß schon unsere Großväter sich um die Lösung bemühten, und daß wir aus ihren Mühen heute noch lernen können!

Das Problem der Katalyse ist ein solches. Bis vor etwa 10 Jahren sprach man nicht von ihm; wie

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg, am 7./6. 1906.

ein Aschenbrödel stand es zur Seite und fand in den Lehrbüchern nur kurz Erwähnung, während man sich über die schön in das System der Valenz- und Strukturchemie passenden Eigenschaften der chemischen Körper in behaglicher Breite erging. Da wurde Mitte der 90er Jahre des verflossenen Jahrhunderts ein technischer Fortschritt bekannt, wie man ihn gleich bedeutsam seit langer Zeit nicht verzeichnen konnte. Man hörte, es sei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gelungen, die Vereinigung der verdünnten schwefligen Säure, wie wir sie in den Kiesröstgasen zur Verfügung haben, mit dem Sauerstoff der Luft technisch so durchzuführen, daß ein billiges Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxyd und damit der bis dahin schwer erhaltlichen rauchenden Schwefelsäure gegeben sei. Und zwar werde die Vereinigung der beiden hervorgerufen durch einfache Berührung mit fein verteilt Platin. Und da erinnerte man sich, daß diese Eigenschaft des Platins längst bekannt und in den Lehrbüchern erwähnt war, und daß schon Berzelius dem Vereinigungsvorgang zweier Körper, die sonst wenig Verwandtschaft miteinander zeigten, durch bloße Gegenwart eines dritten, der dabei keine Veränderung erleidet, einen besonderen Namen, *Katalyse*, gegeben hatte. Man hatte diese Erscheinungen, erdrückt von den großen Fortschritten, welche die Begründung der Strukturchemie durch Kekulé gebracht hatte, nur zu wenig beachtet; sie waren halb in Vergessenheit geraten.

Jetzt, wo sich auf die katalytische Herstellung von Schwefelsäure eine große Industrie aufbaute, wurde das anders. Wissenschaft und Technik wandten sich dem Studium der katalytischen Erscheinungen mit größtem Eifer zu, und das erste, was sich aus diesen Arbeiten herausschälte, war die Feststellung des Begriffes der Katalyse. Es ist eigentlich merkwürdig, wie lange es gedauert hat, bis man sagen konnte, was eigentlich unter Katalyse zu verstehen sei, und die Erklärung dafür kann eben nur in dem Umstande gefunden werden, daß man Jahrzehnte hindurch die katalytischen Erscheinungen als unbequem und vorläufig unerklärlich möglichst beiseite liegen ließ. Dabei kann man Berzelius nicht einmal den Vorwurf machen, es habe sich ein Wort da zur rechten Zeit einstellen lassen, wo der Begriff gefehlt habe. Berzelius wußte ganz genau, was er unter Katalyse verstand; denn er sagt einfach<sup>1)</sup>: „Gewisse Körper üben durch ihre Berührung mit anderen einen solchen Einfluß auf diese aus, daß eine chemische Wirksamkeit entsteht, Verbindungen zerstört oder neue gebildet werden, ohne daß der Körper, dessen Gegenwart dies veranlaßt, den mindesten Anteil daran nimmt. — Wir nennen die Ursache dieses Verhaltens die katalytische Kraft.“

Aber im Laufe der Jahre kamen zu diesen einfachen Erscheinungen massenhafte Beobachtungen ähnlicher, aber nicht gleicher Art; namentlich die Beschleunigung chemischer Prozesse durch Anwesenheit eines außerhalb der Reaktion stehenden Körpers wurde vielfach in den Kreis der Unter-

suchung gezogen, und bald stand man vor einer solchen Fülle von Beobachtungsmaterial, daß es höchste Zeit wurde, es zu gruppieren, alles, was als Katalyse zu betrachten war, zusammenzustellen, alles andere aber beiseite zu schieben. Da war es Ostwald, der eine moderne Definition des Begriffes der Katalyse gab und damit das Einteilungsprinzip festlegte. Er sagte<sup>2)</sup> schon 1895: „Das ist das Wesen der katalytischen Erscheinungen, daß durch einen Zusatz gewisser Stoffe Reaktionsgeschwindigkeiten, die vorher gering waren, plötzlich außerordentlich groß werden“ und später<sup>3)</sup>: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“.

Selbstverständlich ist in dieser Definition der Begriff der Geschwindigkeit mathematisch zu fassen; es handelt sich nicht darum, daß mit augenfälliger Geschwindigkeit verlaufende chemische Prozesse eine Beschleunigung erfahren, sondern es kann auch die Geschwindigkeit vor der Katalyse unmöglich klein, unendlich klein, also gleich Null sein. Gerade die zuerst beobachteten katalytischen Vorgänge, wie die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser durch fein verteiltes Platin, gehören hierher; außer Berührung mit Platin scheinen sich ja Sauerstoff und Wasserstoff nicht nur sehr langsam, sondern einfach gar nicht miteinander zu verbinden.

Ostwalds Definition wurde allgemein angenommen und gilt noch heute; sie erfuhr nur eine kleine Erweiterung, als man sich darüber klar wurde, daß in die gleiche Gruppe von Erscheinungen auch die gehören, bei welchen Zusatz eines Katalysators die Reaktion, welche ohne ihn schon stattfindet, verzögert oder gar verhindert, die negative Katalyse. Aber niemand ist sich wohl klarer darüber gewesen, wie Ostwald selbst, daß mit der Festlegung des Begriffes keine Erklärung der katalytischen Erscheinungen gegeben sein soll. Man hat ihm — etwas verblümt — den Vorwurf gemacht<sup>4)</sup>, er habe dadurch, daß er den Bleikammerprozeß unter die katalytischen Erscheinungen eingereiht habe, einer Erklärung dieses Prozesses aus dem Wege gehen oder ihr gar einen Riegel vorschließen wollen. Nichts kann falscher sein. Der Bleikammerprozeß bleibt nach wie vor erklärmungsbedürftig, aber die Einreichung unter die katalytischen Erscheinungen bringt doch zu Wege, daß mit der Erklärung dieser Erscheinungen überhaupt die seine mit erfolgt. Ostwald hat also nur das Klassifikationsprinzip angegeben und angeben wollen, dessen wir bedürfen, wenn wir zu einer Erklärung schreiten wollen; denn die erste Frage, die sich der Erklärer stellt, lautet doch: Was will ich erklären? und ohne eine geeignete Einteilung des Beobachtungsmaterials, wobei alles fremdartige ausgeschieden und nur das zur Katalyse gehörige zusammengefaßt wird, bleibt schon die Antwort auf diese erste Frage aus.

Wenden wir uns nun zu der Überlegung, ob auf Grund des heutigen Beobachtungsmaterials nicht eine Erklärung der katalytischen Erscheinungen zu

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrbuch der Chemie. Deutsche Ausgabe. 5. Aufl. Dresden u. Leipzig 1843, Seite 110.

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochem. 2, 175 (1895—96).

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochem. 7, 998 (1901).

<sup>4)</sup> Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. Braunschweig 1903, Seite 681.

finden sei, und betrachten wir daher die Vorgänge bei einem offen zutage liegenden Fall der Katalyse, bei der Explosion des Schießpulvers. Der Funke, der in das Pulverfaß fliegt, ist ja das Schulbeispiel für einen Katalysator; wir können ihn uns als ein Stückchen glühenden Platins denken, und finden es nach der Explosion unverändert wieder vor. Jahrhundertelang, wie nachgewiesen, können die Bestandteile des Schießpulvers, — Schwefel, Salpeter und Kohle — obgleich so innig miteinander gemengt, wie es uns mechanisch nur möglich ist, nebeneinander ruhen, ohne daß die in ihnen schlummernden chemischen Kräfte zur Betätigung gelangen; die Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs zwischen ihnen ist, mathematisch ausgedrückt, unendlich klein, als Chemiker dürfen wir aber ruhig sagen, gleich Null. Jetzt fliegt ein Funke hinein; und in einem Bruchteil einer Sekunde wird die gesamte chemische Energie entfesselt. Mit einer Geschwindigkeit, die man fast unendlich groß nennen möchte, verlaufen nacheinander eine ganze Reihe chemischer Reaktionen; ein großer Teil des Pulvers nimmt Gaszustand an; die Gase entstehen auf kleinem Raum, sind also bestrebt, ihr Volumen zu vergrößern, zumal sie sehr hohe Temperatur besitzen; sie drängen also fort, was ihnen im Wege steht, wenn es nicht anders geht, unter Zertrümmerung der Umgebung. Es findet eine Explosion statt. Sehen wir uns einmal den Vorgang bei einer solchen Schießpulverexplosion näher an!

Was geschieht an der Stelle, wo der Funken das Pulver berührt? Selbstverständlich zunächst eine Temperaturerhöhung und damit ein Flüssigwerden des am leichtesten schmelzbaren Bestandteils, des Schwefels. Sodann fängt der Schwefel an zu brennen. Die Schwefelflamme bringt erneute Mengen von Schwefel, darauf aber auch den strengflüssigeren Salpeter zum Schmelzen. Bei der innigen Berührung, in welche die beiden dadurch gelangen, daß sie einander als Flüssigkeiten vollkommen durchdringen können, nimmt der Salpeter schnell eine Temperatur an, wo er beginnt, Sauerstoff abzugeben. Der Sauerstoff speist die Verbrennung des Schwefels, womit dessen Verbrennungstemperatur rapide steigt, so hoch, daß nun auch die Kohleteilchen auf ihre Entzündungstemperatur kommen, sich gierig mit dem aus dem Salpeter entwickelten Sauerstoff verbinden, Verbrennungsprodukte erzeugen und Temperaturen zuwege bringen von einer Höhe und damit auch von einer Verbreitungsgeschwindigkeit, daß in kürzester Frist der gesamte Pulvervorrat vom gleichen Zersetzungssprozeß angegriffen ist. Welche Reaktionen dann noch stattfinden und schließlich zur Folge haben, daß auch das erste Reduktionsprodukt des Salpeters, das Nitrit, seinen Sauerstoff und schließlich sogar seinen Stickstoff hergibt, das können wir hier unerörtert lassen, zumal wohl niemand etwas Bestimmtes darüber sagen kann. Aber der Anfang wird wohl immer so sein, wie hier geschildert, und ein einfacher Beweis dafür liegt in der Tatsache<sup>5)</sup>, daß im luftleeren Raume, wie auch in einer Atmosphäre indifferenter Gase, Stickstoff oder Kohlensäure, das Schießpulver nicht zur Explosion zu bringen ist. Es muß offen-

bar etwas gasförmiger Sauerstoff vorhanden sein, damit zu Anfang der Schwefel in Brand geraten kann. Was ist nun der wesentliche Unterschied zwischen dem jahrelang ruhenden Pulver und dem, welches sich in Explosion befindet? Offenbar, daß zwei Bestandteile des letzteren, der Schwefel und der Salpeter eine andere Form bekommen haben; sie sind aus festen Körpern zu Flüssigkeiten geworden, und die chemische Affinität zwischen Schwefel und Sauerstoff, welche vorher schlummerte, weil diese Atomgattungen zu weit voneinander entfernt lagerten, wird erweckt in dem Augenblicke, wo die Verflüssigung eine größere Annäherung ermöglicht. Die katalytische Zersetzung des Schießpulvers findet also ihre Erklärung in einer Änderung der Form seiner Bestandteile, in der Verflüssigung von vorher festen Körpern, womit eine Änderung der chemischen Eigenschaften, eine Entfesselung bis dahin gebundener Kräfte verknüpft ist.

Noch ein Wort über den Katalysator bei diesem Vorgang. Ist er ein Stück glühendes Platinum, so findet er sich nach der Explosion unverändert vor. Aber auch ein Stück glühendes Gold würde die gleiche Wirkung zeitigen; ein glühender Stein ebenso. Aber sie müssen glühend sein; kaltes Platinum wirkt nicht. Wir sehen also, hier ist die Katalyse hervorgerufen nicht durch das Material des Katalysators, sondern durch seine Temperatur, also durch seinen Zustand. Noch mehr. Ich kann das Pulver auch zur Explosion bringen, indem ich die Sonnenstrahlen durch ein Brennglas darauf vereinige. Hier brauche ich keinen Katalysator mehr; es genügt, wenn ich einen Teil meines mit latenten Affinitäten ausgestatteten explosiven Gemisches in einen anderen Zustand versetze, der wieder durch Formänderung einiger Bestandteile dieses Gemisches gekennzeichnet ist. Sie sehen also, wenn wir die Katalyse vom Standpunkte einer Pulverexplosion aus betrachten, so sollten wir eigentlich die Definition ändern. Nicht nur durch einen Stoff, dessen Natur sich bei der Katalyse nicht ändert, sondern auch durch Zustandsänderungen, die an fremde Stoffe nicht gebunden sind, die aber Formänderungen im Gefolge haben, lassen sich katalytische Vorgänge erzeugen. Der alte Alchymistensatz: *Corpora non agunt, nisi fluida*, fühlt das voraus.

Bevor wir jedoch an der Definition rütteln, wollen wir im Anschluß an das alte das neue Schießpulver betrachten, die Schießbaumwolle oder Nitrozellulose. Auch hier können wir sagen, daß sie, richtig hergestellt, geradezu unbegrenzt haltbar ist. Noch heute sind Originalmuster vorhanden, die vom Entdecker der Schießbaumwolle, von Schönbein, herstammen, also wohl ein halbes Jahrhundert alt sind, aber noch ungeschwächte Explosivkraft aufweisen. Da wir bei der Zellulose, als einem Kohlehydrat, die Affinitäten des Wasserstoffs als durch Sauerstoff abgesättigt betrachten dürfen, so wird man auch von der Nitrozellulose annehmen können, daß für ihre Selbstverbrennung im wesentlichen die Verbindung ihres Kohlenstoffs mit den Sauerstoffatomen der Nitrogruppen in Frage kommt. Warum findet diese Verbindung unter normalen Umständen nicht statt? Sie tritt doch mit heftigster Reaktion ein, wenn ich ein anderes Kohlehydrat, den Formaldehyd, mit Salpetersäure mische!

<sup>5)</sup> Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe. Braunschweig 1895, Seite 304.

Es kann kein Zweifel sein, daß auch hier räumlich e Gründe in Betracht kommen müssen. Zwar ist die Entfernung der Kohlenstoffatome von den Sauerstoffatomen in den Nitrogruppen der Schießbaumwolle außerordentlich gering; denn beide befinden sich im selben Molekül. Aber doch muß sie groß genug sein, um das Spiel der Affinitätskräfte jahrelang zu verhindern, oder aber es müssen andere Atome, etwa die Stickstoffatome, derart im Wege liegen, daß sie das Zusammenkommen von Kohlenstoff und Sauerstoff nicht gestatten.

Erwärmte ich die Nitrozellulose auf 120°, so zerfällt sie und ist in einer Stunde vollkommen zersetzt. Warum? Es kann hier keine Rede davon sein, daß ein chemischer Prozeß, der schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, eine einfache Beschleunigung durch Temperaturerhöhung erfährt. Denn nach van't Hoff verläuft ein derart beschleunigter Prozeß bei je 10° Temperaturerhöhung rund zweimal schneller. Bei 120° sollte er also 1000mal schneller erfolgen als bei 20°. Dieselbe Nitrozellulose, welche bei 120° in einer Stunde zerfallen ist, hält sich aber bei 20° weit länger als 1000 Stunden, das sind 40 Tage. Hier liegt also, chemisch betrachtet, nicht mathematisch, keinerlei Beschleunigung eines unter gewöhnlichen Umständen langsam verlaufenden Prozesses vor, sondern das Auftreten eines Vorganges, der vorher nicht da war; die Steigerung der Temperatur hat die Möglichkeit, daß Sauerstoff- und Kohlenstoffatome ihre chemische Verwandtschaft zeigen konnten, erst hervorgerufen. Und wie kann sie anders hervorgerufen sein, als dadurch, daß das räumliche Hindernis, welches bei 20° vorlag, bei 120° wegfiel oder wenigstens kleiner wurde. Es muß also eine Formänderung des Moleküls eingetreten sein. Und genau dieselbe Formänderung, nur in stark erhöhtem Maße, wird natürlich vorliegen, wenn Schießbaumwolle durch einen Funken statt auf 120° auf 1000 und mehr Grade erhitzt wird, und dann durch die Zersetzungsgeschwindigkeit auf kleinem Raume so große Wärmemengen entstehen und so hohe Temperaturen erzeugt werden, daß in kürzester Frist alles, was an Schießbaumwolle in der Nähe verfügbar ist, zerfällt: die Explosion!

Auch hier hat also der Funke, der Katalysator, die chemische Reaktion in der Weise eingeleitet, daß er zunächst eine Formänderung des chemischen Moleküls zuwege brachte. Und infolge dieser Änderung der Gestalt des Moleküls kamen Atome oder Atomgruppen, die vorher räumlich behindert waren, miteinander in Reaktion zu treten, in eine solche Lage zueinander, daß das Spiel der chemischen Kräfte beginnen konnte.

Sie werden mir vielleicht einwerfen wollen: Das sind doch lauter selbstverständliche Dinge! Daß jedes Molekül jedes Körpers bei 120° eine andere Form haben kann, wohl auch haben wird, als bei 20°, das wird ja niemand bestreiten. Und daß ein in der Form geändertes Molekül etwas anderes ist, als vorher, also auch andere chemische Eigenschaften haben darf, das ist nur logisch. Ob aber die Zersetzung bei 120° und bei 1000° ausschließlich Folge der Formänderung des Moleküls ist, das ist damit noch lange nicht bewiesen. Soll die Formänderung des Moleküls wirklich eine Erklärung liefern für einen chemischen Prozeß, der ohne sie

nicht eintritt, so muß man zeigen, daß dieser Prozeß ohne Änderung der Temperatur, allein durch Formänderung des Moleküls, eingeleitet wird!

Sehr richtig. Und eben darum habe ich das Beispiel der Schießbaumwolle gewählt, weil hier die Möglichkeit vorliegt, solche Formänderung ohne Temperaturerhöhung mit dem Erfolg der Explosion durchzuführen. Denn Schießbaumwolle explodiert schon dadurch, daß man einen heftigen Schlag drauf führt. Mir ist nicht zweifelhaft, daß das Wesentliche bei einem solchen Schlag die heftige Erschütterung ist, welche den Molekülen mitgeteilt wird, und die ihre Atome oder Atomgruppen veranlaßt, die normalen Schwingungen um eine bestimmte Gleichgewichtslage, wie man sie ja allgemein annimmt, auszudehnen bis zu einer Grenze, wo sie in den ebenfalls erweiterten Schwingungsbereich einer anderen Gruppe gelangen, und nun zwischen beiden ein Spiel der Affinitäten möglich wird. Doch könnte man einwenden, daß auch hier Wärmewirkung vorliegt, und daß, ebenso wie ein heftiger Schlag von Stein auf Eisen Funken gibt, so auch ein Schlag auf Schießbaumwolle genügend Wärme erzeugen mag, um die Explosion einzuleiten. Aber die Nitrozellulose kommt auch dann zur plötzlichen Zersetzung, wenn man in ihrer Nähe Knallquecksilber explodieren läßt. Hier hört die Berechtigung jenes Einwandes auf; hier kann von Temperaturerhöhung keine Rede mehr sein; hier ist es zweifellos nur die Erschütterung, welche die Zersetzung bewirkt.

Ahnliche Zersetzung sind ja noch bei vielen anderen Substanzen beobachtet worden. Die Explosion des Knallquecksilbers, welche erfolgt, wenn man die Kristallnadeln dieser Verbindung zerbricht, die Verpuffung des Jodstickstoffs, welche eintritt, schon wenn man in seiner Nähe Musikböne von einer bestimmten Höhe hervorruft, gehören dahin und können nur aus Änderungen der molekularen Struktur durch Erschütterungen gedeutet werden. Wollen wir also von den Vorgängen, welche wir bisher betrachtet haben, eine Erklärung der katalytischen Erscheinungen ableiten, so würde diese ungefähr so zu lauten haben: Katalyse ist durch äußere Einflüsse bewirkte Änderung der Molekularstruktur, welche Änderung der chemischen Eigenschaften zur Folge hat.

Aber man könnte mir entgegnen: Eine Pulverexplosion ist gar keine katalytische Erscheinung. Sie wird wohl als augenfälliges Beispiel dafür herangezogen, aber in Wirklichkeit ist sie doch himmelweit verschieden etwa von der Oxydation der schwefeligen Säure durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platin. Wollte man die Selbstzersetzung des Pulvers als eine katalytische Erscheinung auffassen, so liefe schließlich jede Oxydation auf Katalyse hinaus, und wir müßten solche am Ende in der Verbrennung von jedem Scheit Holz erblicken. Es würden überhaupt wenige chemische Vorgänge übrig bleiben, die dann nicht unter den Begriff der Katalyse fielen, und wir könnten zuguterletzt alle Bemühungen, Erklärungen für die katalytischen Erscheinungen zu finden, aufgeben, da diese Erklärung mit einer der chemischen Erscheinungen überhaupt zusammenfiele.

Daran wäre etwas Wahres; der Unterschied zwischen einer Pulverexplosion und der Oxydation der schwefeligen Säure ist in der Tat augenfällig.

Wenn ich ein meilenlanges Band von Schießbaumwolle am einen Ende mit einem glühenden Platin draht berühre, so tritt die Reaktion ein und läuft weiter, auch wenn ich den Draht entferne; tauche ich dagegen in ein Gemisch von Sauerstoff und schwefliger Säure eine glühende Platinspirale, so tritt an ihr Bildung von Schwefeltrioxyd ein, hört aber auf im Augenblick, wo ich die Spirale wieder fortnehme. Im ersten Falle leitet der Katalysator nur die Zersetzung ein; sie läuft aber auch ohne ihn automatisch weiter; im zweiten Fall muß der Katalysator bis zum Schluß anwesend sein. Zweifellos ähneln die Vorgänge, welche man in der Regel als katalytisch zu bezeichnen pflegt, dem zweiten Fall; der bisherigen Definition der Katalyse entspricht aber auch der erste, und wir müßten, wollten wir ihn ausschließen, die Definition der Katalyse wiederum ändern in dem Sinne, daß man als eigentlich katalytisch nur Vorgänge bezeichnet, welche nach Entfernung des Katalysators wieder auftreten.

Indessen ist doch zu betonen, daß nicht immer eine so scharfe Scheidung möglich ist, wie wir sie soeben zwischen zwei ausgesprochenen Extremen fanden. Betrachten wir z. B. die Katalyse des Wasserstoffknallgases durch Platinschwamm. Bald nachdem der Katalysator in das Gasgemisch gebracht worden ist, erglüht er lebhaft, und das Gemisch explodiert. Würde ich ein mit Stickstoff stark verdünntes Knallgas in einer langen, engen Röhre anwenden, wo sich die Explosion nur langsam fortpflanzt, so könnte ich das Platin entfernen und doch das Fortschreiten der Verbrennung sehen. Also typisch der erste Fall, ganz ähnlich der Verbrennung der Nitrozellulose. Wenn man so will, keine Katalyse. Nun nehme ich dasselbe Knallgas und den gleichen Platinschwamm, aber dermaßen mit guten Wärmeleitern durchsetzt, daß er nicht in lebhaftes, sondern nur in schwaches Glühen kommen kann. In Berührung mit ihm tritt ebenfalls Wasserbildung ein, — in wenigen Minuten ist alles Knallgas in Wasser übergeführt — zur Entzündung und zur Explosion kommt es aber nicht; und entferne ich vor vollendetem Wasserbildung das Platin, so geht die Vereinigung nicht weiter. Also typisch der zweite Fall; unzweifelhaft ausgesprochene Katalyse! Wo ist nun der Unterschied zwischen beiden? Doch sicher an dem Punkt, wo bei Fall 1 die Erwärmung so weit ging, daß der Wasserstoff sich entflammte. Mindestens war also auch Fall 1 so lange katalytisch, bis die Temperatur hoch genug gestiegen war.

Wie kommt nun eigentlich die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zustande? Die Erfahrung lehrt uns, daß Platinschwamm die allgemeine Eigenschaft fein verteilter Körper, Gase zu absorbieren, in besonders hohem Grade besitzt. Wir wissen, daß er das Vielfache seines Volumens an Sauerstoff aufnehmen kann. Er komprimiert also Sauerstoff an seiner Oberfläche. Wir wissen auch, daß dieser Sauerstoff, ähnlich dem mechanisch komprimierten, neue Eigenschaften annimmt. Der mechanisch komprimierte Sauerstoff ist imstande, Schnieröle so heftig zu oxydieren, daß es zur Entflammung und Explosion kommen kann, was sich an Sauerstoffkompressoren schon oft genug gezeigt hat. Der chemisch an der Platinoberfläche komprimierte Sauerstoff macht sogar Jod aus Jodkalium

frei, wie die Braunfärbung beweist, die auftritt, wenn man Platinmohr in Jodkaliumlösung wirkt. Erst durch die Formänderung, welche die Kompression mit sich brachte, und die sich vermutlich auch auf die Lagerung der Sauerstoffatome im Molekül erstrecken wird, ist er in einen derartigen Zustand von chemischer Aktivität versetzt worden, daß er jetzt das kann, was er vorher nicht tat, nämlich Wasserstoffgas zu Wasser oxydieren.

Wieder haben wir hier Anlaß, eine Formänderung als Ursache der Katalyse anzusehen. Ich weiß wohl, daß man<sup>6)</sup> neuerdings gefunden hat, daß Platin sich direkt mit Sauerstoff zu einem Oxydul vereinigt, und daß daher einige Neigung besteht, derartige Katalysen durch eine Zwischenreaktion, Bildung von Platinoxydul durch Sauerstoff und Reduktion desselben durch Wasserstoff, zu erklären. Aber abgesehen davon, daß sich dieses Oxydul in merklichen Mengen erst gegen 400° bildet, daher wohl herangezogen werden könnte zur Erklärung der Schwefeltrioxydbildung aus Dioxyd, welche gerade bei dieser Temperatur gut verläuft, kaum aber für die Katalyse des Knallgases, welche schon bei Zimmertemperatur vor sich geht, muß doch hervorgehoben und soll nachher noch näher ausgeführt werden, daß auch sicher gestellte Zwischenreaktionen die Erklärung für die katalytischen Erscheinungen nicht geben, sondern sie nur verhindern.

Wir haben also bei der Platin-Katalyse des Knallgases mit einer Formänderung der Sauerstoffmoleküle durch Adsorption am Platin zu rechnen. Welcher Natur diese Formänderung ist, das wissen wir vorläufig nicht; aber es ist umgekehrt wenigstens eine gewisse, wenn auch vermutlich anders geartete Formänderung des Sauerstoffs bekannt, welche ihm die Fähigkeit verleiht, Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydieren. Davis und Edwards<sup>7)</sup> haben nachgewiesen, daß auch bei Gegenwart von Radiumbromid Sauerstoff und Wasserstoff sich langsam miteinander vereinigen. Nun wissen wir ganz genau, daß Radiumbestrahlung den Sauerstoff ionisiert, die Moleküle in ihre Atome auflöst. Sauerstoff atom oxydieren also Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; die Formänderung, welche die Moleküle erleiden, wenn sie in Atome zerfallen, macht den Sauerstoff aktiv.

Ähnliche Adsorptionen wie am Platin finden wir bei vielen anderen Körpern; am deutlichsten sind sie noch bei der Kohle ausgeprägt. Auch Kohle vermag Sauerstoff zu komprimieren und ihm damit eine höhere Aktivität zu verleihen, eine Eigenschaft, von der ja vielfach Gebrauch gemacht wird. Hier wird man gewiß nicht von einer Zwischenreaktion, etwa von einer Kohlenoxydulbildung reden wollen. Zwar reicht ihr Kompressionsvermögen nicht aus, um dem Sauerstoff die Form zu erteilen, welche er braucht, um Wasserstoff anzugreifen. Aber ein anderes Gas, das Chlor, wird durch Kohle direkt in aktiven Zustand versetzt. In Berührung mit Kohle gewinnt das Chlor die Fähigkeit, welche es vorher nicht hatte, sich im Dunkeln quantitativ und schnell mit Kohlenoxyd zu Kohlenoxychlorid zu verbinden. So wird ja das in der

<sup>6)</sup> Wöhler, Berl. Berichte **36**, 3475 (1903).

<sup>7)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 342 (1906).

Farbentechnik viel verwandte Phosgen im Großen hergestellt.

Ich sage ausdrücklich „im Dunkeln“, weil die gleiche Aktivität, welche Kohle dem Chlor erteilt, auch *ohne* Kohle erzielt werden kann, durch bloße Beleuchtung. Auch im Sonnenlicht treten Kohlenoxyd und Chlor leicht zusammen. Und derselbe Grund der Aktivität ist es augenscheinlich auch, wenn Chlor und Wasserstoffgas sich im Sonnenlicht mit einer Heftigkeit, die sich leicht bis zur Explosion dieses Chlorknallgases steigert, vereinigen. Hier sehen wir wiederum, wie die Katalyse nicht notwendig an einen Stoff, die Kohle, den Katalysator, gebunden ist, sondern auch durch Einflüsse nicht stofflicher Natur, durch Lichtstrahlen bewirkt wird. Und ich finde keine andere Erklärung dafür, als daß, ähnlich wie das Radium beim Sauerstoff, so das Licht beim Chlor Formänderungen des Moleküls bewirkt, auch hier vermutlich bestehend in einer Spaltung zu Chloratomen. Was liegt näher, als die Annahme, daß auch in den Fällen, wo man stoffliche Katalysatoren benutzt, ihre Wirkung auf Formänderung und damit Eigenschaften der reagierenden Moleküle beruht?

Wir kommen also zu dem Schluß: Katalyse ist Änderung der Form der Moleküle durch äußere Einflüsse. Von solchen Einflüssen sind namentlich bekannt Verdichtung von Gasen an besonders gestalteten Oberflächen, wie sie gewissen Körpern, die man dann Katalysatoren nennt, eigentümlich sind (Platinschwamm, Kohle). In diesen Fällen wird wenigstens die Möglichkeit einer Formänderung der Moleküle jedermann sofort einleuchten. Aber solche Formänderungen treten, wie es scheint, auch ein, wenn man eine Flüssigkeit mit einer anderen, die keineswegs damit eine chemische Verbindung zu geben braucht, mischt. Man denke z. B. an die Beschleunigung der Inversion des Rohrzuckers durch Säurezusatz; die Säure ist hier der Katalysator, welcher durch seine bloße Nähe den Rohrzuckermolekülen eine andere, mehr zum Zerfall neigende Form verleiht. Und schließlich kann die Formänderung erfolgen auch ohne stofflichen Katalysator durch reine Zustandsänderungen. Der wichtigste derartige Fall ist der der Wärmezufuhr. Fast alle chemischen Vorgänge werden durch Wärmezufuhr erheblich beschleunigt, viele sogar erst eingeleitet. Sollen jedoch diese Vorgänge, wie es ja dem bisherigen Gebrauch entspricht, *nicht* katalytisch genannt sein, so bleiben doch übrig als ausgesprochen katalytisch die bekannten Reaktionen unter dem Einflusse des Schalls und des Lichts.

Will man diese Anschauungen auf ihre Richtigkeit prüfen, so sieht man sich vor zwei Fragen gestellt. Die erste ist: Kann man beweisen, daß die Form der Moleküle nichts Beständiges, fest Gegebenes ist, sondern unter dem Einfluß fremder Substanzen sich ändert, auch wenn jede Temperaturänderung ausgeschlossen ist? Tritt eine solche Formänderung sogar ein, ohne daß fremde Substanzen zugefügt werden, allein unter dem Einfluß von Kräften, die an keinen chemisch greifbaren Stoff gebunden sind? Und wenn sich diese Frage bejahen läßt, so erhebt sich sofort die zweite: Läßt sich beweisen, daß derartige Formänderung der Moleküle — wieder von solcher durch Temperaturerhöhung abgesehen —

wirklich Änderung der chemischen Eigenschaften, gekennzeichnet durch Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten, im Gefolge hat?

Betrachten wir zunächst die erste Frage: Läßt sich die Form der Moleküle ändern, natürlich *ohne* daß eine neue chemische Verbindung entsteht, also im Rahmen derselben chemischen Individuums? Auf den ersten Blick scheint die Beantwortung sehr schwierig; denn wir wissen ja nichts über die Form der Moleküle! Wir sind sogar erst seit wenigen Dezennien so weit gekommen, daß wir eine früher gehegte Scheu, uns chemische Verbindungen anders, als in der Ebene des Papiers unserer Lehrbücher zu denken, abgelegt haben. Wir sind jetzt allerdings so weit, daß wir mit der sterischen Betrachtung der Moleküle, der „Lagerung der Atome im Raum“ (*v an 't Hoff*) rechnen. Aber wir sind noch lange nicht zu bestimmten Anschauungen über die Formen der Moleküle gelangt. Wie kann man also Formänderungen beweisen wollen, wo man die Normalform nicht kennt? Und doch gibt es wenigstens zwei Fingerzeige in dieser Richtung. Der eine liegt in der Veränderlichkeit der optischen Aktivität. Chemiker und Physiker sind darin einig, daß das Vermögen, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, wie wir es an zahlreichen Flüssigkeiten bemerkten, eine Funktion der Form der Moleküle ist.

*Van't Hoff* hat diesen Gedanken, der wohl von jeho Allgemeingut war, noch erweitert und seiner Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoff eine gewisse schraubenartige Struktur derartiger Moleküle zugrunde gelegt. Seit mehr als 30 Jahren hat seine Auffassung die schärfsten Prüfungen standhaft ausgehalten, und wir dürfen in ihr wohl heute eine der am besten begründeten strukturchemischen Lehren erblicken. Ihre Grundlage aber findet sie in dem Satz, daß optische Aktivität von der Form der Moleküle abhängt. Damit ist zugleich gesagt, daß Beständigkeit der Molekülform Beständigkeit des optischen Drehungsvermögens bedingt. Finden wir nun in der Natur eine solche Beständigkeit? Mit Sicherheit nicht.

Es gibt im Gegenteil beinahe nichts, was auf das optische Drehungsvermögen keinen Einfluß hätte. *Biot*, dem wir die grundlegenden Versuche auf diesem Gebiete verdanken, hat eine Zeitlang geglaubt, die spezifische Drehung eines Körpers sei eine konstante Größe, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, unabhängig von seiner Menge, und man hätte, wenn das sogen. *Biot'sche Gesetz* richtig wäre, auf eine gewisse Konstanz der Form der Moleküle zu schließen. Aber *Biot* selbst führte später den Nachweis, daß das Drehungsvermögen sich mit der Natur und Konzentration der Lösungen ändere, und daß man bei manchen Körpern eine Zunahme, bei anderen aber auch eine Abnahme konstatieren könne. *Landolt*<sup>8)</sup>, der alle Gründe, welche man für diese Änderung ins Feld führen kann, als elektrolytische Dissoziation (Spaltung in die Ionen bei weinsaurer Salzen), hydrolytische Dissoziation (Spaltung gewisser Alkaloidsalze in Säure und Base), Zerfall von Doppelmolekülen und Polymeren in kleinere Moleküle, Bildung

<sup>8)</sup> *Graham-Otto*, Lehrbuch der Chemie. Braunschweig 1898, Seite 720.

von chemischen Verbindungen mit dem Lösungsmittel (Nikotin gibt mit Wasser Hydrate) kritisch beleuchtet, kommt schließlich doch dahin, daß zur Erklärung der meisten Fälle nur folgende, allerdings experimentell nicht beweisbare Vorstellung übrig bleibt: „Es ist denkbar, daß, wenn zwischen die Moleküle einer aktiven Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle eine gleiche Anziehung aufeinander ausüben, andere Moleküle (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Stärke der Anziehung einwirken, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersten hervorgebracht wird, und zwar derart, daß in jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raum, sowie die Art der Atombewegungen sich etwas ändert. Dadurch wird auch die Asymmetrie in der Ätherdichtigkeit, welche die Aktivität bedingt, modifiziert; und diese Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inaktiven Moleküle zunimmt. Löst man den aktiven Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muß sich ebenfalls eine abweichende Drehung ergeben, da jede Art von Molekülen mit anderer Anziehung einwirkt.“

Also die Annahme einer Formänderung des Moleküls durch Einwirkung mehr oder minder großer Mengen Lösungsmittel, demnach durch einen fremden Stoff.

Noch eine andere Eigenschaft chemischer Körper wird unbestritten als abhängig von der Form der Moleküle aufgefaßt, die Kristallform. Es ist nur logisch, daß gleich geformte Moleküle unter sonst gleichen Umständen gleiche Kristalle liefern müssen, nicht nur Kristalle desselben Systems, sondern sogar von gleicher Ausbildung. Was lehrt uns aber die Erfahrung? Daß wir durch relativ geringe Zusätze indifferenter Körper zu einer kristallisierenden Flüssigkeit den allergrößten Wechsel in der Ausbildung der Kristalle hervorrufen können. Dem Techniker ist ja am geläufigsten das Beispiel des Salmiaks, der aus wässriger Lösung stets in Form von federförmig angeordneten Aggregaten anschließt, die leicht Mutterlauge einschließen, daher schwer zu reinigen und schlecht verkäuflich sind. Auf Zusatz geringer Mengen von Manganchlorür scheidet er sich in großen, schönen Kristallen aus. Also unzweifelhaft eine Beeinflussung der Molekülf orm durch eine geringe Menge einer fremden, nicht mit kristallisierenden Substanz. Aber noch mehr; der Einfluß fremder Körper kann so weit gehen, daß sogar das Kristallsystem sich ändert. Credner<sup>9)</sup> hat gezeigt, daß kohlensaurer Kalk, der sich aus Lösungen von doppelt kohlensaurem Kalk gewöhnlich in der Form des Kalkspats (hexagonal) abscheidet, aus denselben Lösungen bei gleicher Temperatur auf Zusatz von geringen Mengen von kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Calcium oder kohlensaurem Strontium in der rhombischen Aragonitform anschließt.

Wir haben hier also, wie mir scheint, untrügliche Zeichen, daß die Form der Moleküle nichts Festes, Starres ist, sondern, daß sie sich ändern kann, innerhalb gewisser Grenzen natürlich, so daß der Bestand des Moleküls noch nicht gefährdet ist, und daß sie sich wirklich ändert, je nach der

Natur des Lösungsmittels und seiner Menge, ja auch infolge von kleinen, scheinbar bedeutungslosen Beimischungen.

Aber nicht nur Stoffe sind imstande, solche Formänderungen zuwege zu bringen, sondern auch Kräfte, die nicht an chemische Körper gebunden sind. Faraday zeigte schon vor 60 Jahren, daß optisch inaktive Körper aktiv werden, wenn man sie zwischen die Pole eines Magneten bringt oder von einem elektrischen Strom umkreisen läßt. In unsere heutige Vorstellungsform übersetzt, bedeutet das nichts anderes, als daß unter dem Einfluß des elektrischen Stromes die Moleküle ihre Form ändern und eine Struktur annehmen, welche der von an sich aktiven Substanzen ähnelt. W. H. Perkin<sup>10)</sup>, derselbe Perkin, der vor gerade 50 Jahren den ersten Anilinfarbstoff auffand, beschäftigt sich seit 25 Jahren mit dieser magnetischen Drehung und hat ein großes Beobachtungsmaterial darüber aufgehäuft. Ich entnehme demselben vor allen Dingen die Erkenntnis, daß Gemische von Stoffen mit sehr verschiedener molekularer Drehung kleinere Resultate ergeben, als aus den Bestandteilen berechnet ist, so daß auch hier die Vermutung einer Einwirkung der einen Substanz auf die Molekülf orm der anderen nicht abzuweisen ist. Und gerade so, wie wir optische Aktivität sowohl durch chemische als auch durch physikalische Einflüsse ändern bzw. hervorrufen können, so lassen sich auch für das Kristallisierungsvermögen Beispiele anführen, daß es unter dem bloßen Einfluß von Kräften wechselt. Ich erinnere hier an einen alten, viel zu wenig bekannten Versuch von Franckenheim: Wenn man einen Tropfen Kalisalpeterlösung unter dem Mikroskop verdunsten läßt, so sieht man, wie sich zuerst hexagonale Kristalle ausscheiden, genau von der Form des Natronsalpeters, Rhomboeder, täuschend denen des Kalkspats ähnlich. Allmählich aber bilden sich in der Flüssigkeit noch andere Kristalle, Nadeln des rhombischen Systems, die sich schnell vergrößern. Schießt eine solche Nadel auf eines der obigen Rhomboeder zu oder kommt in seine Nähe, so ereignet sich etwas sehr Merkwürdiges; die Rhomboeder wachsen nicht weiter, sondern lösen sich sogar wieder auf, ihre Ecken runden sich ab, bis schließlich der Augenblick kommt, wo die rhombische Nadel das hexagonale Rhomboeder erreicht und nun letzteres augenblicklich durch seine ganze Masse hindurch unter Trübung werden die rhombische Kristallform annimmt. Man sieht sogar, wie eine Kristallnadel, die in die Nähe des Rhomboeders gelangt, schneller wächst, als vorher, offenbar infolge von besonders guter Ernährung durch den Substanzverlust, den das Rhomboeder erleidet. Es sieht in der Tat so aus, als fräßen die Nadeln die Rhomboeder auf, ohne sie jedoch zu berühren. In der Flüssigkeitsschicht, welche zwischen beiden liegt, müssen sich ganz merkwürdige Vorgänge abspielen. Augenscheinlich walten hier Kräfte, von deren Natur wir uns kaum werden Rechenschaft ablegen können, die es bewirken, daß die Rhomboeder in der gleichen Flüssigkeit, welche sie ausschied, wieder in Lösung gehen, und daß das Salpetermolekül nun eine Form annimmt, welche es in Stand setzt, in Nadeln anzuschließen. Und diese

<sup>9)</sup> J. prakt. Chem. (2) 2, 292 (1870).

<sup>10)</sup> Z. physikal. Chem. 21, 578—652 (1896).

Kräfte treten auf, ohne daß ich an der chemischen Zusammensetzung etwas ändere. Ich füge nichts hinzu und tue nichts fort; nur Kräfte sind es, die hier die Änderung der Molekülform in die Wege leiten.

Haben wir solcher Gestalt die Überzeugung gewonnen, daß die Form der Moleküle nichts Starres, Unveränderliches ist, sondern unter dem Einfluß von Stoffen und Kräften Verschiebungen erleiden kann, so müssen wir jetzt fragen: Haben in der Form geänderte Moleküle andere chemische Eigenschaften als vorher? Natürlich steht nichts der Annahme im Wege, daß sie andere Eigenschaften haben könnten; denn ein in der Form geändertes Molekül ist etwas anderes als vorher, kann sich auch also chemisch anders benennen. Aber zeigt uns die Erfahrung, daß es das tut? Die Antwort auf diese Frage ist nicht ganz leicht, weil nämlich alle Erscheinungen, die ich hier heranziehen könnte, bereits als katalytisch bezeichnet werden, also nicht gut für eine Erklärung der Katalyse zu verwerten sind. Wollte ich z. B. sagen: Platinschwamm hat das Vermögen, Sauerstoff zu verdichten und damit dessen Form zu ändern, und der so geänderte Sauerstoff hat nun das Vermögen, sich bei niederer Temperatur mit Wasserstoff zu verbinden, so würde man mir mit Recht einwerfen: Platinschwamm ist ja ein bekannter Katalysator, und daß Katalyse in Formänderung und damit in Eigenschaftsänderung beruht, das soll gerade bewiesen werden. Für den Beweis aber, daß Formänderung, die man nach bisheriger Gepflogenheit nicht als katalytisch bezeichnen würde, Eigenschaftsänderung und namentlich Änderung der Reaktionszeit im Gefolge hat, fehlt uns leider, bis auf eine Erscheinungsgruppe, auf die ich gleich zu sprechen komme, jedes Versuchsmaterial. Wir hätten es, wenn Beobachtungen existierten, ob Körper, die unter dem Einfluß sie umkreisender elektrischer Ströme optisch aktiv geworden sind, auch andere chemische Eigenschaften angenommen haben. Dahir zielende Versuche scheinen aber bisher nicht angestellt zu sein. Das Einzige, was ich daher in dieser Richtung als streng beweisend ansehen kann, sind Liebreichs Versuche<sup>11)</sup> über den toten Raum bei chemischen Reaktionen, Versuche, die leider, obwohl noch keine 20 Jahre alt, vollkommen in Vergessenheit geraten scheinen. Liebreich hat gezeigt, daß gewisse, langsam verlaufende chemische Reaktionen in Flüssigkeiten an gewissen Stellen des Reaktionsgefäßes nicht oder verspätet und in geringerem Maße auftreten. Mischt man z. B. Chloralhydrat mit Sodalösung, so zeigt sich nach einer gewissen Zeit, die mit den Konzentrationen wechselt, aber ganz gesetzmäßig bestimmt und daher im voraus zu berechnen ist, eine Reaktion, gekennzeichnet durch Trübung der Flüssigkeit von ausgeschiedenen Chloroformtröpfchen. Füllt man die klare Mischung in Reagensgläser, so sieht man, daß sie sich bald trübt, daß aber oben eine Schicht von einer gewissen Dicke klar bleibt, also reaktionslos ist. Liebreich nennt daher diese Schicht den toten Raum. Am schönsten tritt die Erscheinung auf bei Gemischen von Jodsäure mit wässriger, schwefliger Säure unter Zusatz von etwas

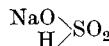
Stärke. Ein solches Gemisch von bestimmten Konzentrationen färbt sich nach einer ebenso bestimmten Zeit wie mit einem Schlag durch Jodabscheidung blau; und Landolt hat gezeigt, daß die Erscheinung mit solcher Präzision auftritt, daß, ginge auf irgend eine Weise der Wert der Zeit verloren, man ihn sich durch ein Gemisch von Jodsäure mitschwefliger Säure neu konstruieren könnte. Läßt man ein derartiges noch farbloses Gemisch, das sich im offenen Becherglas nach 5 Minuten blau färben würde, in Glaskröpfchen von 5—10 mm Durchmesser treten, so sieht man nach Umfluß dieser Zeit, daß nur ein dünner Flüssigkeitsfaden in der Achse der Röhre blau wird, und erst sehr allmählich die Blaufärbung sich auf den ganzen Röhreninhalt verbreitet. Entschieden tritt in den Teilen der Flüssigkeit, welche sich in der Nähe der Glaswand befinden, Verzögerung der Jodbildung ein, und wenn man zu engeren Röhren übergeht, wird die Verzögerung immer größer. Man sieht dann auch den blauen Faden in der Achse nicht mehr, ein Zeichen, daß die Erscheinung nicht etwa auf Entmischung der Flüssigkeit und Trennung in einen reaktionsträgeren Teil und einen schneller reagierenden beruht. Man erhält dasselbe Bild, wenn man in ein Becherglas mit farblosem Jodsäuregemisch, das sich nach 5 Minuten bläuen würde, Glasperlen schüttet. Die Flüssigkeit zwischen den Perlen wird erst nach 7 Stunden blau.

Wir haben hier ganz typische Reaktionsverzögerungen, die jedermann für katalytisch ansprechen würde, wenn nur ein greifbarer Katalysator da wäre. Ein solcher ist aber in den Glasperlen nicht zu erblicken; denn dieselbe Verzögerung ist auch mit Perlen von Quarz zu erzielen. Sie tritt nur nicht ein, wenn die Perlen nicht vorher auf das Peinlichste gereinigt sind. Die Erscheinung ist also lediglich eine Folge des kleinen Raumes, den die Flüssigkeitsteilchen einnehmen, oder, besser gesagt, die Nähe von Wandungen übt auf Flüssigkeiten einen reaktionsverzögernden Einfluß aus, wenn nur durch Reinigung dieser Wandungen dafür gesorgt ist, daß die Flüssigkeit gut adhäriert. Offenbar ist der Stoff der Wand für das Zustandekommen bedeutungslos, wenn sie auch je nach seiner Art quantitativ verschieden ausfallen mag; es ist nur nötig, daß überhaupt eine Wand in der Nähe ist; diese Wand entspricht also nicht dem üblichen Begriff eines Katalysators, bei dem ja gerade der Stoff das Wesentliche ist, und wir müssen hier wieder, wie schon eingangs, von Katalyse ohne Katalysator reden. Es sind vielmehr ausschließlich Kräfte, die hier eine Änderung in der Form der Moleküle, entweder der Jodsäure oder der schwefligen Säure oder des Wassers oder in allen dreien hervorgerufen haben, in dem Sinne, daß Reaktionen, die vorher schnell eintreten, jetzt langsam verlaufen. Auch Liebreich erklärt die Erscheinung durch die Annahme, in der Nähe der Wandung habe die Flüssigkeit eine gesteigerte innere Reibung. Das ist natürlich nichts anderes, als was ich ganz allgemein als Änderung der molekularen Struktur bezeichne, denn eine solche muß selbstverständlich auf die innere Reibung zurück wirken.

Leider ist dies der einzige mir bekannte Fall, wo man nachweislich die Reaktionsgeschwindigkeit ändern kann durch bloßen Einfluß von Kräften, die offenbar auf die Gestalt der

<sup>11)</sup> Z. physikal. Chem. 5, 529 (1889).

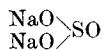
Moleküle formändernd einwirken müssen, wo also zweifellos die Änderung der chemischen Eigenchaften Folge der Formänderung ist. In einem anderen Falle, der mir selbst aufgestoßen ist, und der dann den Anlaß zu diesen Gedanken über Katalyse gab, möchte ich die Abhängigkeit der Reaktionsdauer von Formänderungen des Moleküls mindestens als wahrscheinlich annehmen. Seit langem ist nämlich bekannt, daß wässrige Lösungen von neutralem Natriumsulfit sich sehr schnell, die von Bisulfit dagegen sehr langsam an der Luft oxydieren. Darin wird niemand etwas Auffallendes finden; denn, ganz abgesehen davon, daß ich allen Grund zu der Annahme besitze, daß beide ganz verschiedene Konstitutionen haben, indem Bisulfit sicher



ist, neutrales Sulfit aber höchst wahrscheinlich



und nicht



wie man in der Regel annimmt, so würden auch für den Fall, man schreibe ihnen gleichartige Struktur zu, zwei verschiedene Körper vorliegen, ein saures Salz und ein neutrales Salz, die sich dem Sauerstoff der Luft gegenüber schon verschieden verhalten dürfen. Bei Gelegenheit von Versuchen<sup>12)</sup> über die Titration von schwefliger Säure durch Jod, machte ich aber schon vor einigen Jahren die Beobachtung, daß Bisulfit, während man es zu neutralem Sulfit absättigt, ganz besonders stark von Sauerstoff angegriffen wird. Das geht so weit, daß man sehr beträchtliche Fehler macht, wenn man Bisulfit so untersuchen will, daß man es zuerst mit  $1/_{10}\text{-n}$ . Natronlauge titriert, und darauf das entstandene Sulfit mit  $1/_{10}\text{-n}$ . Jodlösung. Denn während des Neutralisierens geht ein erheblicher Teil des Sulfits in Sulfat über, viel mehr, als unter sonst gleichen Umständen fertig gebildetes Sulfit Sulfat liefert.

Ich habe seinerzeit schon Versuchsreihen ausgeführt, welche diese besonders hohe Oxydierbarkeit der schwefligen Säure während der Zeit, wo sie sich auf dem Wege vom Bisulfit zum Sulfit befindet, nachwiesen. Um sie aber ganz sicher zu stellen, habe ich neuerdings diese Versuche wiederholt oder vielmehr von einem unbefangenen Beobachter wiederholen lassen, mit demselben Erfolg. Es wurden drei Erlenmeyerkolben hintereinander geschaltet in der Weise, daß man denselben Luftstrom durch drei verschiedene Flüssigkeiten leiten konnte. In den ersten Kolben kam eine sehr verdünnte ( $1/_{100}\text{-n}$ ) genau titrierte Bisulfitlösung, in den zweiten eine ebenso starke Sulfitlösung, in den dritten wieder Bisulfit. Nun ließ man einen starken Luftstrom durch und fügte zugleich zum dritten Kolben allmählich die Menge Natronlauge, welche nötig war, um das Bisulfit zum Sulfit zu neutralisieren. Sobald die Natronlauge darin war, nach 20 Sekunden, wurde der Luftstrom abgestellt und in den einzelnen Kolben die noch vorhandene schweflige Säure bestimmt. Es zeigte sich, daß die schweflige Säure des Bi-

sulfits fast gar nicht oxydiert war; sie hatte nur um 0,5% abgenommen, die des Sulfits dagegen um 5%, und die im letzten Kolben, trotzdem der Inhalt zu Anfang gar nicht und nur zum Schluß ganz aus Sulfit bestand, also im Mittel nur die halbe Zeit wie bei Kolben 2 Sulfit der Lufteinwirkung ausgesetzt war, sogar um 6%. Die Oxydierbarkeit der schwefligen Säure im Bisulfit ist also sehr klein, im neutralen Sulfit 10mal so groß und im Bisulfit, während man es neutralisiert, etwa 12mal so groß. Und genau dieselben Zahlen wurden erhalten, als man Kolben 3 mit neutralem Sulfit füllte und dies während der Durchlüftung, wiederum 20 Sekunden lang, durch Zusatz von titrierter Salzsäure in Bisulfit überführte.

Die Zahlen fallen noch viel größer aus, wenn man sich etwas mehr Zeit läßt und Säure- bzw. Alkalizusatz wie auch Durchlüftung auf 5 Minuten ausdehnt. Da findet man in runden Zahlen für das Bisulfit 2% Abnahme, für das neutrale Sulfit aber 20%, und eben soviel auch für das während der Lüftung in Sulfit umgewandelte Bisulfit. Man sieht ganz klar, daß die schweflige Säure, indem man sie aus Bisulfit zum Sulfit neutralisiert, ein Stadium durchläuft, in dem sie mindestens gerade so leicht durch Sauerstoff oxydiert wird, als *nachher*, wo das Sulfit *fertig* ist. Wie soll man sich das erklären? Soll man zwischen ihnen stehend ein drittes chemisches Individuum, eine Verbindung von 1 Mol. Bisulfit mit 1 Mol. Sulfit annehmen, welche, im Bestreben sich zu oxydieren, beide übertreffen würde? Das mußte man nachprüfen können. Es wurde also den genannten drei Kolben noch ein vierter zugesellt, den man halb mit Sulfit, halb mit Bisulfit füllte. Die Versuche zeigten dann, daß in diesen Kolben nicht mehr, aber auch nicht weniger schweflige Säure oxydiert wurde, als in dem mit Sulfit oder in dem, wo während des Lüftens aus Bisulfit Sulfit gemacht wurde. Von einer erhöhten Oxydierbarkeit einer Zwischenverbindung kann also keine Rede sein. Die einzige Erklärung, die ich für diese merkwürdigen Ergebnisse, von denen ich wohl wünschen möchte, daß sie von jemand, der die physikalische Chemie besser beherrscht als ich, gründlich nachgeprüft und variiert würden, finde, ist, daß der Neutralisation des Bisulfits zum Sulfit eine gewisse Formänderung, wenn nicht gar Strukturänderung des Bisulfitmoleküls vorhergehen muß. Fällt ein Tropfen Natronlauge in die Bisulfitlösung, so wird je ein Mol. NaOH nicht nur ein Mol.  $\text{NaHSO}_3$ , sondern sehr viele davon anregen, sich auf die Neutralisation vorzubereiten, d. h., die Form anzunehmen, die dem Sulfit eigentümlich und durch leichte Oxydierbarkeit charakterisiert ist. Und ebenso darf man für ein molekulares Gemisch von Sulfit mit Bisulfit annehmen, daß die einzelnen Moleküle ständig zwischen dem Sulfit und dem Bisulfitzustand pendeln. Alle aber werden die Form haben, die es ihnen ermöglicht, jederzeit in Sulfit überzugehen, nämlich die leichter oxydierbare Form.

Das ist natürlich alles sehr gewagte Hypothese; aber ich möchte nur betonen, daß ich keine andere Erklärung finde, als daß das Schwefligsäuremolekül verschiedene Formen annehmen kann, die verschieden leicht oxydierbar sind. Die schweflige Säure ist ja gerade der Körper, der uns im Punkte

<sup>12)</sup> Diese Z. 16, 580 u. 1407 (1904).

der Katalyse die größten Rätsel aufgibt. Die bloße Fähigkeit des Platins, Sauerstoff zu komprimieren und ihm damit größere Aktivität zu verleihen, reicht nämlich zur Erklärung der Schwefeltrioxydbildung aus Dioxyd und Sauerstoff nicht aus. Sie reicht zur Erklärung der Oxydation des Wassers offensichtlich; denn diese erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, und die Erfahrung bei der Radiumbestrahlung des Knallgases zeigt ja, daß der aktivierte oder, sagen wir auch, ionisierte Sauerstoff in der Tat schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff verbrennt. Aber die Oxydation der schwefeligen Säure erfolgt unter diesen Umständen nicht, sondern erst gegen  $400^{\circ}$ ; es muß also wohl zur Aktivierung des Sauerstoffs durch Platin noch eine Formänderung und damit Eigenschaftsänderung des Schwefeldioxyds hinzukommen, darin bestehend, daß es, was vorher nicht der Fall war, für den aktivierten Sauerstoff empfänglich wird.

Wie Sie sehen, ist das Beobachtungsmaterial über Eigenschaftsänderung durch Formänderung der Moleküle sehr geringfügig; aber es schwillt gleich ganz bedeutend an, sobald man sich gestattet, zu Analogieschlüssen überzugehen und zwei verschiedene chemische Verbindungen, die aber einander so nahe stehen, daß man chemisch ähnliches Verhalten erwarten sollte, miteinander vergleicht. Wenn man die Phantasie nicht gar zu sehr schweifen läßt, sind solche Schlüsse wohl berechtigt. Nehmen wir z. B. die homologen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, Benzol, Toluol, Xylol usw., so wissen wir ganz genau, daß sie im wesentlichen dasselbe chemische Verhalten aufweisen; und wenn sich Verschiedenheiten zeigen, so sind dieselben kleiner zwischen Benzol und Toluol als zwischen Benzol und Xylol, steigern sich also allmählich mit der Vergrößerung des Moleküls und zeigen keinen sprunghaften Charakter. Dasselbe ist der Fall, wenn man Benzoësäure, Methyl-, Dimethyl-, Trimethylbenzoësäure miteinander vergleicht. Aber in einem Punkt zeigen sich merkwürdige Sprünge. Vergleicht man diejenigen Dimethyl- und Trimethylbenzoësäuren, welche zwei Methylgruppen in Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten, mit den anderen in bezug auf die Geschwindigkeit, mit der sie unter sonst gleichen Umständen Methylester bilden, so findet man bei ihnen eine ganz gewaltige Verzögerung. In der Zeit, wo Benzoësäure und ihre anderen Homologen 90% Ester gebildet haben, entstehen bei den genannten nur wenige Prozente. Ich bemerke ausdrücklich, daß diese letzteren Ester nicht etwa existenzunfähig sind, sie entstehen vielmehr wirklich, und wenn sie einmal gebildet sind, zeigen sie sogar ein besonders großes Maß von Beständigkeit; aber sie entstehen außergewöhnlich langsam. Niemand kann sich dem Eindruck entziehen, daß hier räumliche Gründe dafür vorliegen, daß eine Reaktionsgeschwindigkeit, welche man erwarten sollte, nicht existiert. Auch Victor Meyer, der Entdecker dieser Gesetzmäßigkeiten, hat nicht anders urteilen können und spricht bei diesen reaktionsträgen substituierten Benzoësäuren von sterischer Behinderung<sup>13)</sup> der Reaktion,

indem er annimmt, daß die beiden dem Carboxyl benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der Alkylgruppen erschweren. Sie sehen, es sind eigentlich ganz grobe, dem Leben entnommene Vorstellungen, welche hier einer unserer geistreichsten Forscher dem Leben der Atome im Molekül unterlegt; man möchte fast von einer Schildwache sprechen, einem Doppelposten, der den Eintritt in das Portal, welches die Carboxylgruppe birgt, verwehrt. Trotzdem hat sich diese Vorstellung als berechtigt erwiesen, indem sie die einzige wahre Prüfung aller Theorie bestand; man hat mit ihrer Hilfe Eigenschaften vorher sagen können, die nachher durch den Versuch bestätigt wurden. Es zeigte sich nämlich, daß der Schutz mit der Größe und Schwere der Schildwache steht. Während die kleinen Gruppen  $\text{CH}_3 = 15$ ;  $\text{OH} = 17$ ,  $\text{Fl} = 19$ , nur einen mäßigen Schutz gewähren und die Esterbildung zwar verzögern aber nicht aufheben, verwehren die großen und schweren Gruppen  $\text{Cl} = 35,5$ ;  $\text{NO}_2 = 46$ ;  $\text{Br} = 80$  und  $\text{J} = 127$  den Eintritt der Alkylgruppen vollständig.

Es gibt wenige Fälle, wo der Einfluß der Form des Moleküls auf seine chemischen Eigenschaften, wie man sie nach Analogieschlüssen erwarten sollte, so systematisch durchgearbeitet ist, als von Victor Meyer und seinen Schülern auf dem Gebiet der sterischen Behinderung; aber es gibt zahllose Beispiele, namentlich in der organischen Chemie, wo wir uns des Eindrucks gar nicht entschlagen können, daß die Form des Moleküls oft mehr für seinen chemischen Charakter bedeutet, als sogar seine Zusammensetzung. Denken Sie nur an die Ähnlichkeit zwischen Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Thiophen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ . Die beiden kristallisieren zusammen; auch das durch Kristallisation gereinigte Benzol, welches man früher für chemisch rein hielt, enthält ja noch Thiophen. Also ähneln sie einander in der Form. In der Zusammensetzung sind sie himmelweit voneinander verschieden; das Thiophen enthält ein Schwefelatom an der Stelle, wo das Benzol zwei CH-Gruppen hat. Aber in den Eigenschaften sind sie trotzdem einander zum Verwechseln ähnlich, und zwar nicht nur in den physikalischen Eigenschaften, Siedepunkt, Lichtbrechungsvermögen, Geruch usw., sondern sogar im chemischen Verhalten. Ein anderes Beispiel: Die Chloressigsäuren zeigen trotz anderer Zusammensetzung immer noch den Essigsäurecharakter, weil die Form nicht wesentlich geändert ist; das Benzol dagegen benimmt sich ganz anders, wie sein Isomeres, das Hexen, weil es eine ganz andere Form hat. Wohin wir sehen, da bemerken wir, daß die Form der Moleküle von ganz her vorrangender Bedeutung für sein chemisches Verhalten ist; eine Änderung der Form wird also auch seinen chemischen Charakter ändern; und eine Änderung des chemischen Charakters prägt sich allemal darin aus, daß die Reaktionsfähigkeit vergrößert oder verringert, die Reaktionsgeschwindigkeit demnach erhöht oder erniedrigt wird.

rung“ allerdings erstmals bei Petrenko-Kritschenko. Berl. Berichte 28, 3203 (1895), doch führt die systematische Behandlung des ganzen Arbeitsfeldes von Victor Meyer (1894–96). Ich erinnere mich genau, den Ausdruck „Sterische Behinderung“ oft von ihm gehört zu haben.

<sup>13)</sup> Ich finde den Ausdruck „Sterische Hindernis“

Damit haben wir das Ziel unseres Gedankenganges erreicht. Wir haben gesehen, daß die Formen der Moleküle nicht als etwas Starres, sondern als in gewissem Grade veränderlich anzusehen sind. Wir haben uns überzeugt, daß mit der Formveränderung Änderung des chemischen Charakters Hand in Hand geht, und wir kommen daher zu dem Schluß: Katalyse ist Änderung der Form der Moleküle, welche Änderung der Reaktionsfähigkeit und damit der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Diese Formänderung wird hervorgerufen entweder durch bloße Kräfte (Oberflächenspannung, Adhäsion, Licht- und Schallwirkung) oder aber durch Fremdkörper (Katalysatoren) wie Platin Schwamm, welche aber dabei nicht geändert werden, also offenbar wieder nur durch ihrer Oberfläche eigentümliche Kräfte wirken. Die Formänderung kann bestehen in Zerfall des Moleküls in Atome (Ionisierung bei der Knallgaskatalyse durch Radium, wahrscheinlich auch bei der Chlorknallgaskatalyse durch Lichtwirkung), sie kann aber auch die Molekülstruktur intakt lassen und nur die einzelnen Teile des Moleküls gegeneinander in der Lage ändern (Explosion der Nitrozellulose). Schließlich ist aber auch denkbar, daß die Schwingungen der Atome und Atomgruppen im Molekül lebhafter werden, als vorher, an Schwingungsweite und vielleicht auch -zahl zunehmen; das wird der Fall sein bei jeder Erwärmung, und in diesem Sinne kommt jede Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wärme wirkung unter den Begriff der Katalyse.

Aber da fällt Ihnen gewiß auf, daß in der genannten Art nicht zu erklären sind eine große Anzahl von Katalysen, wo man allerdings nach dem chemischen Prozeß den Katalysator unverändert wieder findet, aber doch annimmt und Grund hat anzunehmen, daß er im Laufe des Prozesses chemische Wandlungen durchgemacht hat. Das sind die Katalysen, bei denen man Zwischenreaktionen vermutet oder gar beobachtet hat. Nehmen Sie z. B. eines der ältesten und bekanntesten Beispiele von katalytischer Umwandlung, die Bildung von Äther aus Alkohol unter dem Einfluß der Schwefelsäure. Allgemein nimmt man an, daß sich hier zuerst Äthylschwefelsäure bildet, und diese später mit Alkohol zu Äther zusammentritt, wobei sich Schwefelsäure zurück bildet. Auch bei dem Prozeß der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern ist man in dem Punkt einig, daß höhere Oxyde des Stickstoffs in der Weise als Katalysatoren wirken, daß zuerst Zwischenprodukte entstehen, die Stickstoff und Schwefel enthalten, also der Gruppe der Schwefelstickstoffsäuren angehören, und die später unter Abspaltung von Schwefelsäure und Rückbildung von Stickoxyden wieder zerfallen. Vor einigen Jahren bestand sogar eine Strömung, allgemein katalytische Beschleunigungen durch Annahme von Zwischenreaktionen zu erklären. Zurzeit bemerkt man davon wenig mehr; man scheint sich davon überzeugt zu haben, daß man auf diesem Wege auch nicht weiter kommt. Ostwald<sup>14)</sup> hat ja vor 5 Jahren schon warnend darauf hingewiesen, daß man kein Recht habe, jeden Fremdkörper, den man dabei findet, als wesent-

lich für den Verlauf einer katalytisch beschleunigten Reaktion anzusehen; er könne anstatt Zwischenprodukt auch Nebenprodukt sein! Für ein solches in bezug auf den Reaktionsverlauf unwe sent lich es Nebenprodukt halte ich z. B. im Gegensatz zu Lange, die Nitrosulfosäure (die Bleikammerkristalle) im Kammerprozeß. Und Ostwald sagt ausdrücklich: „Durch die Annahme irgend welcher Zwischenreaktionen wird eine katalytische Beschleunigung durchaus nicht erklärt, wenn nicht bewiesen wird, daß diese Zwischenreaktionen unter den vorhandenen Bedingungen schneller verlaufen, als die direkte Reaktion“. Allerdings ist für den Bleikammerprozeß dieser Nachweis geführt; die Zwischenreaktionen der schwefeligen Säure mit den höheren Stickstoffoxyden, gleichgültig, ob man sie nach Lange's Auffassung verlaufend denkt oder nach der meinigen, gehen immer weit schneller als die einfache Oxydation der schwefeligen Säure durch den Sauerstoff der Luft. Trotzdem behaupte ich — und ich muß hier noch einen Schritt weiter gehen wie Ostwald —, daß wir selbst mit dem Nachweis der Zwischenreaktionen das Problem auch noch nicht gelöst haben; denn wir stehen sofort wieder vor der Frage: Warum verlaufen die Zwischenreaktionen nicht nur einzeln, sondern sogar in ihrer Summe schneller als die Hauptreaktion? Der direkte Weg von der schwefeligen Säure zur Schwefelsäure ist doch näher als der Umweg über die Zwischenstufen; der Energieabfall ist in beiden Fällen selbstverständlich genau gleich, daher für jede einzelne Zwischenreaktion notwendig kleiner als für die Hauptreaktion. Warum also schlägt die Reaktion den Umweg ein und kommt mit verschiedenen kleinen Sprüngen an ein Ziel, wo ihr doch die Energie zu einem großen Sprung innenwohnt? Und dieses Warum ist genau dasselbe, welches wir von Anfang dieser Ausführungen an behandeln, als wir uns fragten: Warum vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff unter gewöhnlichen Umständen nicht?

Auch die Antwort ist dieselbe: Die Form der Sauerstoffmoleküle verhindert das Spiel der chemischen Kräfte. So auch hier. Die Form der Schwefeldioxymoleküle erlaubt nicht, daß der Sauerstoff der Luft sie oxydiere; und die Bildung von Zwischenkörpern bei dem Bleikammerprozeß ist nichts anderes, als ein Mittel, das die Natur einschlägt, um diese Form zu ändern. Sie ist sogar das stärkste Mittel, das ihr zur Verfügung steht; denn über alles Verschieben der Atome und Atomgruppen in Moleküle hinaus wirkt natürlich, wenn das Molekül durch Einführung eines neuen Atoms oder einer ganzen Gruppe ein vollkommen anderes Gesicht bekommt. Ein solcher Vorgang gleicht einem Schiff, das trotz günstigstem Winde sein Ziel nie erreicht, wenn ihm nicht durch eine gewisse Menge Ballast eine Form gegeben würde, die es vor allen störenden Kräften schützt.

Noch besser kann man vielleicht zum Vergleich heranziehen den Besteiger eines Turmes, der von der Zinne einem Untenstehenden ein Tuch zuwerfen will. Trotz aller physikalischen Gesetze, trotz der Wirkung der Schwerkraft fällt das Tuch nicht schnell herunter, sondern der leiseste Windhauch, wie er schließlich in diesen Höhen normal

<sup>14)</sup> Z. f. Elektrochem. 7, 1000 (1901).

ist, erfaßt es, weht es zur Seite, hebt es vielleicht sogar in die Höhe, und erst nach sehr langer Zeit kommt es am Grunde an. Andere ich seine Form und balle es zu einem Bündel zusammen, so kann ich das gewünschte Ziel wahrscheinlich schneller erreichen, am sichersten und schnellsten jedoch, wenn ich es mit einem Katalysator, nämlich einem Bindfaden, zu einem Zwischenkörper, einem festen Knäuel, zusammenschnüre. Dann fällt es, unbeeinflußt durch störende Kräfte, schnell und senkrecht herunter; und darauf kann ich den Katalysator unverändert entfernen und das zweite Mal zum gleichen Zweck benutzen.

Zwischenkörper und Zwischenreaktionen erklären also die katalytischen Erscheinungen nicht, so wenig es mir der Umstand, daß ich eben das Tuch zu einem Knäuel zusammenband, erklärt, daß es darauf schneller fiel. Aber er zeigt uns den Weg, auf dem die Erklärung zu finden ist, nämlich in der Form des Tuches, die je nach ihrer Ausbildung störenden Kräften mehr oder weniger unterliegt. Und so muß uns auch das Auftreten von Zwischenkörpern bei vielen Katalysen wieder darauf führen, daß wir in ihnen nur eine besonders ausdrucksvolle Formänderung des Moleküls zu erblicken haben, die dann wesentliche Änderung der chemischen Eigenschaften im Gefolge hat. Es werden sich daher bei vielen katalytischen Reaktionen Zwischenkörper finden lassen, vielleicht sogar gerade bei den auftallenden steten Beschleunigungen, aber es ist keineswegs nötig, daß man sie überhaupt sucht und überall findet; die Katalyse ist an den Nachweis von Zwischenreaktionen nicht gebunden.

Die Richtigkeit dieses Satzes geht, wie ebenfalls schon von Ostwald<sup>16)</sup> betont wurde, auch ganz klar daraus hervor, daß das Problem der negativen Katalyse, der Verzögerung einer Reaktion durch Zusatz eines Katalysators, mit Einführung von Zwischenkörpern nur noch schwieriger wird. „Denn wenn eine Reaktion über die Zwischenprodukte langsamer geht, als auf direktem Wege, so wird sie eben auf diesem letzteren stattfinden, und die Möglichkeit von Zwischenprodukten hat überhaupt keinen Einfluß auf den Vorgang“. Aber wie wird die negative Katalyse überhaupt erklärt? Verschiedene Autoren nehmen an, daß es sich hier um Vergiftung, das heißt Außerdienststellung eines Katalysators handle. In der Tat sind derartige Erscheinungen bekannt. Namentlich aus Bredegs Arbeiten wissen wir, daß kräftige Katalysatoren, wie Platinschwarz, durch geringe Mengen von Blausäure und ähnlichen Giften derart lahm gelegt werden, daß man mit vollem Recht von einer Vergiftung reden kann. Wenn also eine katalytisch beschleunigte Reaktion, sagen wir z. B. die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch fein verteiltes Platin, auf Zusatz von Blausäure sich wieder verlangsamt, so hat man wohl ein Recht, diese letztere negative Katalyse auf Vergiftung des Platins zurückzuführen. Aber es gibt zahlreiche andere Fälle, wo von keiner vorhergehenden katalytischen Beschleunigung die Rede sein kann, also die Verlangsamung unmöglich durch Vergiften zu erklären ist. Nehmen Sie

z. B. die Oxydation von Natriumsulfatlösungen an der Luft. Wir haben keinen Anlaß, in dieser Oxydation eine irgendwie katalytisch beschleunigte Reaktion zu sehen, sondern halten sie für eine normale Eigenschaft des Natriumsulfits, die es mit vielen anderen Substanzen, wie etwa Eisenvitriol, Phosphor, Stickoxyd teilt. Aber wenn man in die Lösung auf 800 Moleküle Sulfit einziges Molekül Alkohol, Glycerin oder Mannit gibt, so fällt die Oxydationsgeschwindigkeit, wie Bigelow<sup>16)</sup> gezeigt hat, auf die Hälfte. Diese Stoffe wirken hier als negative Katalysatoren, aber sicherlich nicht in der Weise, daß sie einen positiven Vergiften; denn ein solcher ist nicht da. Wir stehen hier vielmehr vor einer Tatsache, die, wie mir scheint, wieder nur so zu erklären ist, daß man diesen kleinen Beimengungen einen ändernden Einfluß auf die Form des Moleküls zuschreibt, diesmal umgekehrt wie oben, in der Richtung, daß die Gestalt sich der des gegen Luft sehr beständigen Bisulfits nähert. Ein solcher Einfluß kleiner Beimengungen auf die Molekülform wird keinem Chemiker, der je Kristallisationsversuche angestellt hat, ungewöhnlich erscheinen; er weiß, wie schon durch geringe Verunreinigungen der Kristallhabitus, also auch die Form der kleinsten Teilchen, oft vollständig verändert wird.

Sie bemerken, daß meine Auffassung positive und negative Katalyse gleich gut und auf dieselbe Art erklärt; denn sie behauptet nur, daß eine Formänderung Platz greift, welche Änderung des Reaktionsvermögens und damit Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Diese Änderung kann ebenso gut eine Beschleunigung wie eine Verzögerung sein. Damit kommen wir auch über die Schwierigkeit weg, welche in der Beobachtung liegt, daß derselebe Körper sowohl beschleunigend als auch verzögernd, als positiver wie als negativer Katalysator auftreten kann. Wasser ist eine solche Substanz. Es beschleunigt die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff in solchem Grade, daß diese Gase überhaupt nicht miteinander zu vereinigen sind, wenn nicht von vornherein eine Spur von Feuchtigkeit anwesend ist. Aber ebenso sind sehr kleine Wassermengen imstande, die Esterbildung<sup>17)</sup> organischer Säuren ganz erheblich zu verzögern.

Auch stimmt mit meiner Auffassung gut überein, daß man Katalyse in der Regel nur bei flüssigen und gasförmigen Körpern beobachtet; denn nur bei diesen kann man einen so großen Spielraum zwischen den einzelnen Molekülen und eine solche Unabhängigkeit voneinander annehmen, daß Formänderungen innerhalb des Moleküls leicht zustande kommen können. Bei festen Körpern wird man in der Regel die Form der kleinsten Teilchen als relativ unveränderlich anzusehen haben, wenn man von gewaltigen Erschütterungen, wie bei der Explosion von Knallquecksilber oder Schießbaumwolle absieht. In gewissem Maße allerdings lassen sich auch die Moleküle fester Körper umformen; Faraday hat gezeigt, daß auch feste Körper durch sie umkreisende elektrische Ströme die Eigenschaft er-

<sup>16)</sup> Z. physikal. Chem. 26, 493 (1898).

<sup>17)</sup> Goldschmidt-Sunde, Berl. Berichte 39, 711 (1906).

halten, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Am stärksten von allen festen Substanzen ist die Molekülform (vielleicht ist es auch die Lage der Moleküle zueinander) offenbar beim Eisen veränderlich, das, von elektrischen Strömen umflossen, die Eigenschaft des Magnetismus annimmt. Und da ist es merkwürdig, daß gerade diese selbe Substanz in hervorragendem Grade das Vermögen zeigt, unter dem Einfluß scheinbar unbedeutender Umstände ihre chemischen Eigenschaften zu ändern. Es wird mit Leichtigkeit aus einem unedeln Metall zu einem säurefesten Edelmetall, indem es in den sogenannten passiven Zustand übergeht. Und wieder gehört dazu Beührung mit Körpern, die sich dabei nicht ändern. Legt man z. B. Eisen in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35, so wird es davon angegriffen. Berührt man es unter der Flüssigkeit mit einem Platindraht, so wird es augenblicklich passiv und löst sich nicht weiter. Also eine typische negative Katalyse. Berühre ich jetzt mit Zink oder einem anderen leicht oxydierbaren Metall, auch mit nicht passivem Eisen, so wird es wieder aktiv. Diese rätselhaften Erscheinungen, die man auch beim Kobalt und Nickel, neuerdings auch beim Chrom wieder gefunden hat, scheinen mir in der Tat katalytischer Natur zu sein und auf einer Änderung der Molekularstruktur an der Oberfläche des Eisens zu beruhen, für welche gerade dieses Metall besonders disponiert sein mag. Diese Änderung muß die Eigenschaft haben, sich, ähnlich einem Kristallisierungsprozeß, von Molekül zu Molekül fortzupflanzen.

Dieser Vorgang bringt mich schließlich auf eine Gruppe von Erscheinungen, bei denen die Auffassung, daß bei jeder Katalyse Formänderung der Moleküle oder Moleküllaggregate das Wesentliche ist, ganz besonders plausibel erscheint. Ich meine die Anregung von übersättigten Lösungen zum Kristallisieren durch eine geringe Menge eines Kristalls. In der Regel wird man diese Erscheinung nicht zu den katalytischen rechnen, weil hier keine chemische Reaktion eintritt. Ostwald<sup>18)</sup> hat sie aber mit vollem Recht dazu gezählt und sogar an die Spitze gestellt. In der Tat gibt es kein besseres Beispiel für einen katalytischen Vorgang, als das Hervorrufen der Kristallisation in geschmolzenem und erkaltetem flüssigen Natriumthiosulfat durch ein Stäubchen dieser Substanz. Ich habe einmal 2 kg Thiosulfat in einem zugeschmolzenen Zweiliterkolben verflüssigt und konnte dann die Flüssigkeit monatelang aufbewahren. Ja alle Versuche, sie durch noch so heftiges Schütteln oder starke Abkühlung zum Kristallisieren zu bringen, schlugen fehl. Die Flüssigkeit blieb flüssig; die Geschwindigkeit der Kristallisation war tatsächlich gleich Null. Erst als der Kolben zerbrochen wurde und ein Glassplitterchen hineinfiel, erstarrte im Augenblick die ganze Masse. Hier haben wir einen Fall, wo mir ganz evident zu sein scheint, daß die Thiosulfatmoleküle in den Kristallen eine ganz andere Form haben müssen, als im geschmolzenen Zustande bei gleicher Temperatur. Denn hätten sie dieselbe Form, so wäre es undenkbar, daß unter den zahllosen Molekülen, die in der Flüssigkeit alle möglichen Lagen zueinander ein-

nehmen, nicht zwei sein sollten, die so zueinander liegen, daß Vereinigung zum ersten Kristallsatz möglich wäre. Eine solche Vereinigung findet aber nicht statt; sie muß also wohl durch eine eigenartige Molekülform verhindert sein. Erst wenn ein Molekül durch Oberflächenkräfte eigener Art, wie sie sich an Spitzen, scharfen Kanten, am besten aber an einem Kriställchen derselben Natur ausbilden, in eine andere Form gebogen worden ist, erlangt es die Fähigkeit, sich mit einem zweiten Molekül zu vereinigen, wobei es dieses wieder zwingt, seine Form zu ändern. Die beiden zwingen dann zwei andere, diese vier setzen die Tätigkeit fort, und binnen kurzem ist der ganze Molekülvorrat umgepragt. Es ist, als ob man eine große Anzahl Dominosteine hintereinander auf den Tisch stellt. Sie bleiben so lange stehen, bis ich den ersten auf den zweiten werfe. Dieser wirft den dritten usw.; in kurzer Zeit liegen sie alle.

Das Wesentliche bei der Anregung einer Kristallisation scheint nicht die Kristallsubstanz zu sein, mit der man impft, sondern ihre Form. Und zwar eine uns genau bekannte Äußerung dieser Form, nämlich der Kristallwinkel. Denn isomorphe Körper, d. h. Körper mit gleichen oder wenigstens fast gleichen Winkeln regen die Kristallisation auch an. Ja, Ostwald hat sogar bewiesen, daß Pseudomorphosen die gleiche Wirkung haben. Er konnte „künstliche Keime“ herstellen, indem er Kiesel säure in Gegenwart der betreffenden Kristalle unlöslich werden ließ und dann die Kristalle mittels passender Lösungsmittel entfernte. Ich kenne keinen Fall, der besser illustriert, daß bei dieser Art der Katalyse die Form alles, die Substanz nichts bedeutet. Dementsprechend finden wir bei diesen Fällen von Katalyse auch die Erscheinung wieder, welche wir schon zu Anfang beim Schießpulver und bei der Schießbaumwolle beobachteten: Die Umwandlung schreitet fort, wenn ich den Katalysator entferne, wenn ich das Kriställchen, mit dem ich geimpft habe, wieder herausnehme. Gerade so, wie bei den Dominosteinen der erste seine Schuldigkeit getan hat, wenn er den zweiten umwirft, und für den Fortgang des Umlappens bedeutungslos ist. Aber einen erheblichen Unterschied zwischen dem Anfangsbeispiel, dem Schießpulver, und dem Endfall, dem überschmolzenen Thiosulfat, gibt es doch: beim Schießpulver ist die Fortpflanzung der Zersetzung durch Fortschreiten der Erwärmung zu erklären; will man also alle Reaktionsbeschleunigungen durch Erwärmung nicht als katalytisch auffassen, so scheidet die Pulverexplosion aus. Auch das kristallisierende Thiosulfat entwickelt Wärme — die latente Wärme der Flüssigkeit wird ja beim Erstarren frei — aber diese Wärme ist nicht Ursache, sondern Folge der Fortpflanzung des Erstarrens, indem der Kristallisierungsprozeß ein solcher ist, der mit Temperaturerhöhung langsamer fortschreitet und schließlich beim Schmelzpunkt der Substanz die Geschwindigkeit Null bekommt. Der Fortschritt der Reaktion geschieht hier nicht, wie beim Schießpulver, durch die Erwärmung, sondern trotz derselben; hier liegt also unter allen Umständen typische Katalyse, aber ohne dauernde Anwesenheit eines Katalysators vor.

Nun gestatten Sie mir noch ein Wort über die

<sup>18)</sup> Z. f. Elektrochem. 7, 995 (1901).

für die Änderung der Molekülförme, welche ich als Vorbedingung der Katalyse ansehe, aufzuwendende Kraft. Es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob zu dieser Formänderung nicht eine gewisse Arbeit, ein Energieaufwand nötig sei, und ob daher eine Erklärung der Katalyse durch Formänderung der Moleküle nicht dem Begriff des Katalysators widerspreche, der ja aus der Reaktion unverändert, also mit dem gleichen Energieinhalt hervorgeht. Wenn man schon annehmen will und kann, daß der Katalysator diese Arbeit an einem oder mehreren Molekülen schafft, so ist es doch unmöglich, daß eine ungeheuer kleine Menge davon diese Arbeit an einem sehr großen Quantum in Reaktion zu setzender Substanz leiste. Dem gegenüber ist jedoch zu betonen, daß es nicht undenkbar ist, daß Formänderungen eines Moleküls ohne Energieaufwand verlaufen. Denken Sie wieder an die auf dem Tisch aufgestellten Dominoe. Ich kann sie so verteilen, daß jeder nur für sich umfällt, ohne die anderen mit umzuwerfen. Ich kann sie aber ohne Arbeitsaufwand — denn das System hat genau den gleichen Energieinhalt, wie vorher — derart anordnen, daß sie hintereinander stehen, und der erste das Umfallen aller im Gefolge hat. Ebenso sind auch verschiedene Formen desselben Moleküls mit gleichem Energieinhalt, also ineinander ohne Energieaufwand überzuführen, denkbar.<sup>19)</sup>

Ich will aber gleich hinzufügen, daß dieser Fall selten vorkommen dürfte und vielleicht nur bei negativen Katalysen eine Rolle spielt, daß man aber in der Regel mit einem Aufwand von Arbeit zur Formänderung des Moleküls zu rechnen hat. Nehmen Sie z. B. den Fall der Knallgaskatalyse durch Platinchwamm. Es ist gar keine Frage, daß zur Verdichtung des Sauerstoffs im Platin ein Arbeitsquantum nötig ist, von dem die geringe Menge Platin, welche in der Regel zur Anwendung kommt, nur einen sehr kleinen Teil leisten kann und nur einmal, wenn ihm nicht unter Aufwand dieses selben kleinen Teils an Arbeit der Sauerstoff wieder entrisse wird. Aber das geschieht gerade bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff durch die dabei auftretende Reaktionswärme, und nun ist das Platin wieder frei und imstande, seinen Teil Arbeit an Sauerstoffkompression aufzeneu zu leisten. So geht das Spiel weiter, und es ist für den Fortgang der Katalyse kein Hinderungsgrund, daß zur anfänglichen Formänderung der Moleküle ein Arbeitssatz aufwand nötig war; denn dieser Aufwand wird am Ende bestritten durch die Wärmeentwicklung bei der darauf folgenden Reaktion. Der Katalysator wurde während der Reaktion allerdings mit einem Arbeitsquantum belastet, das zu seiner Menge in keinem Verhältnis stand; er konnte diese große Arbeit aber leisten, weil sie eingeteilt war in eine große Anzahl kleiner Belastungen, deren jeder eine Entlastung folgte. Er ist hier zu vergleichen einem kleinen Hammer, mit dem ich schließlich, wenn ich recht oft zuschlage, auch einen großen Nagel in die Wand treiben kann. Aber ich muß ihn nach jedem Schlag wieder heben;

und die Arbeit, welche dazu nötig ist, wird von dem Mann bezahlt, der ein Interesse daran hat, daß der Nagel in der Wand steckt. So wird auch der Arbeitslohn für die Formänderung des Moleküls besteht von der darauf folgenden chemischen Reaktion; und der Katalysator leistet nur einen Kosten vorschuß, ohne den der Arbeitsauftrag nicht in Angriff genommen wird.

Ich komme zum Schluß. Die Erklärung, welche ich suchte Ihnen für die katalytischen Erscheinungen zu geben, ist einmal außerordentlich umfassend, indem sie über die Art der Formänderung, welcher die Moleküle unterliegen sollen, der Phantasie jeden Spielraum läßt. Daher ist der beste Prüfstein aller Theorie, das Vorhersagen von Erscheinungen und Bestätigen durch den Versuch, hier nicht so leicht anwendbar, als wenn eine genau umschriebene Eigenschaftsänderung der chemischen Substanz als Vorbedingung und Ursache für das Eintreten der katalytischen Erscheinungen hingestellt worden wäre. Immerhin wird es sich vielleicht lohnen zu untersuchen, ob die Formänderungen, welche in Flüssigkeitsmolekülen beim Umkreisen durch elektrische Ströme, beim Belichten durch verschiedene Farben, ja sogar beim Erzittern unter Tönen von verschiedener Höhe zustande kommen, wirklich Geschwindigkeitsänderungen in den chemischen Reaktionen zur Folge haben.

Aber auf der anderen Seite ist die Erklärung so ungemein einfach, daß es wunderbar erschiene, wenn von den vielen Forschern, die sich schon mit dem Gegenstande befaßt haben, nicht der eine oder andere auf ähnliche Ideen gekommen wäre. Und in der Tat finden Sie, wenn Sie die chemische Literatur des verflossenen Jahrhunderts durchblättern, massenhaft Andeutungen, welche sich im Sinne des Ihnen heute Vorgetragenen bewegen. Namentlich die Deutschen, welche sich ja von jeher durch Neigung zum Grubeln auszeichnen, beweisen durch eine Fülle von Bemerkungen, daß sie sich nicht mit der Beschreibung der Erscheinungen zu begnügen beabsichtigen, sondern durch Denktätigkeit ihnen auf den Grund zu gehen suchen; und wenn auch, soviel ich gefunden habe, nie mit durren Worten gesagt worden ist, daß Katalyse ihren Grund in Änderung der Molekülförme habe, so ist doch in zahlreichen Fällen zwischen den Zeilen zu lesen, daß der Gedankengang des Schreibers sich in diesem Sinne bewegte.<sup>20)</sup> Ich maße mir daher auch nicht an, Ihnen etwas von Grund aus Neues geboten zu haben, sondern möchte eher in meinem Vortrag den Niederschlag des Deutschen Vieler erblickt wissen. Einmal aber mußte der Niederschlag gesammelt werden, nachdem im letzten Jahrzehnt die Forschertätigkeit auf diesem Gebiet so lebhaft eingesetzt hat. Indes ein anderer hätte diese Sammlung eben so gut bewirken können, und es wäre vielleicht schon früher geschehen, wenn unsere Zeit sich mehr mit der Geschichte der Wissenschaft beschäftigen wollte und namentlich nicht nur die Erfahrung, sondern auch das Denken unserer Altvorderen mehr studieren würde. Besonders in unserer deutschen chemischen Literatur liegen noch Gold-

<sup>19)</sup> So z. B. rechts und links drehende Weinsäure.

<sup>20)</sup> So z. B. Knoevenagel: Berl. Berichte 36, 2843.

gruben verborgen, deren Inhalt dem, der nur ein klein wenig taubes Gestein wegschürft, mühelos in den Schoß fällt. Aber man muß sie nicht in Lehrbüchern und Kompendien suchen, wo Altes und Neues, Gutes und Schlechtes, Bewiesenes und Unbewiesenes kritiklos nebeneinander aufgeführt ist. Man muß die alten Chemiker selber studieren, wenn man sich in ihren Gedankengang einleben will. Tut man es aber, so langt man in kurzer Zeit da an, von wo ich mir erlaubte, vorhin auszugehen. Man kommt zum Bewußtsein, daß all unser Tun und Lassen, unser Denken und Empfinden, unsere Forscher- und Findertätigkeit begründet ist auf dem, was andere vor uns gebaut haben, getragen wird, weil sie fest bauten, und wachsen kann nur, wenn wir ebenfalls fest bauen.

Darum lassen Sie mich mit den Worten schließen, die Richard Wagner seinen Hans Sachs hier in Nürnberg zu seinen Mitbürgern sagen läßt:

Ehrt Eure deutschen Meister!  
Dann bannt Ihr gute Geister!

#### Diskussion:

Prof. H a b e r : Nach den Schlußausführungen des Herrn Vortragenden kann ich nicht umhin, meine prinzipiell abweichende Auffassung anzudeuten. Durchdiskutieren können wir den Gegenstand natürlich nicht. Eine Förderung des Problems der Katalyse wird nach meiner Auffassung nicht durch eine unbestimmte allgemeine Verbildlichung der Geschwindigkeitsänderungen und der Lösungssphänomene in der Chemie erreicht. Es kommt vielmehr darauf an, durch Angabe von Gesichtspunkten für die einzelnen innerlich verschiedenen Gruppen von Fällen Auffindung neuer Gesetze und neuer Stoffe zu ermöglichen. Ich sehe keinen Vorteil darin, die Auslösung des Erstarrungsvorganges oder des Siedevorganges bei überkälten oder überhitzten Lösungen mit den ganz abweichenden Verhältnissen einer Reaktionsbeschleunigung durch einen Katalysator in ein Bild zusammenzufassen, welches den katalytischen Erscheinungen, soviel ich erkennen kann, nicht gerecht wird. Ich will das nur an zwei Fällen, die in mein eigenes Arbeitsgebiet fallen, kurz besprechen. Wenn der Herr Vortragende die Passivität des Eisens auf Formänderungen von Molekülen zurückführt, so kann ich das weder für einen zutreffenden noch für einen klaren Ausdruck der Tatsachen ansehen, die nach meinem Urteil für die Anwesenheit einer oxydischen Decke als Quelle der Passivität sprechen. Wenn die katalytische Wirkung der Edelmetalle auf Hydroperoxyd und auf Knallgas und verwandte Gemische durch Formänderung von Molekülen gedeutet wird, so finde ich darin nicht zum Ausdruck gebracht, daß Platinmohr nach Lothar Wöhler eine chemische Verbindung von Platin mit Sauerstoff ist, und daß bei der  $H_2O_2$ -Katalyse durch das nahe verwandte Quecksilber sich nach Bredig das Moloxyd  $HgO_2$  intermediär bildet, dessen weitere Veränderung das katalytische Wirken des Quecksilbers bedingt. Ich möchte darauf besonders deswegen Gewicht legen, weil in den spezifischen Hauptfällen der Reaktionsbeschleunigung bei chemischen Vorgängen die Vor-

stellung, daß Zwischenkörper die Ursache der Beschleunigung sind, sich mit wachsender Zahl der untersuchten Fälle immer mehr als fruchtbar erwiesen.

E. Erdmann: Zu den geistvollen Ausführungen des Redners möchte ich mir zwei Bemerkungen gestatten.

Die Annahme von Zwischenprodukten scheint mir doch in manchen Fällen von sogen. katalytischen Prozessen in der Tat ein besseres Verständnis des Vorganges zu ermöglichen. Z. B. ist dies der Fall bei dem interessanten Reduktionsverfahren von Sabatier und Senderens, welches in Zukunft vielleicht auch technische Bedeutung erlangen wird. Der katalytische Prozeß besteht hier in der Anlagerung von Wasserstoffgas, etwa an ungesättigte organische Verbindungen, bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel. Die Reaktion, durch welche z. B. Benzol fast quantitativ in Cyclohexan übergeführt werden kann, wird verständlicher, wenn man annimmt, — und man ist zu solcher Annahme durch die gemachten Beobachtungen berechtigt —, daß zunächst aus molekularem Wasserstoff und Nickel ein Nickelhydrat gebildet wird. Dieses Hydrat ist aber so unbeständig, daß seine Moleküle bei der Bildungstemperatur auch wieder in Metall und Wasserstoffatome dissoziieren. Der Wasserstoff im Entstehungszustande wirkt dann sehr kräftig reduzierend.

Die zweite Bemerkung, welche ich an den gehörten Vortrag knüpfen wollte, bezieht sich darauf, daß die Annahme einer Änderung der Form der Moleküle zur Erklärung katalytischer Prozesse doch zuweilen — für meine Vorstellung wenigstens — Schwierigkeiten hat.

Ich denke hierbei namentlich an die negativ katalytische Wirkung. Ein minimaler Zusatz von Phosphorwasserstoff — nur 0,1 Vol.-% — verhindert vollständig die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs auf den Phosphor. Wie soll man sich da eine formändernde Wirkung von verhältnismäßig wenigen Gasmolekülen auf eine sehr große Anzahl anderer Gasmoleküle eigentlich denken?

Für Lösungen bietet ein gutes Beispiel einer negativ katalytischen Wirkung die neuerdings von Heinrich und von Mering gemachte Beobachtung, die ich auf Grund eigener Versuche bestätigen kann, dar, daß die Zersetzung wässriger Wasserstoffsperoxydlösungen durch den Zusatz geringer Mengen gewisser anderer Stoffe, z. B. von Phenacetin, für lange Zeit aufgehalten werden kann.

Ich wäre Herrn Dr. Raschig dankbar, wenn er über solche negativ katalytische Wirkung sehr geringer Mengen Substanz uns vielleicht noch seine Ansicht mitteilen wollte.

F. Raschig: Aus den Bemerkungen des Herrn Dr. Erdmann geht zunächst hervor, wie die gleichen Gedanken, welche ich soeben vortrug, unbewußt auch andere beherrschten. Denn sein Wasserstoff im Entstehungszustand, der sich aus dem Nickelhydrat entwickelt, ist ja nichts anderes, als Wasserstoff in Atomform, also in anderer Form als vorher, wo er Moleküle bildete. Im übrigen bin ich durchaus kein Gegner der Zwischenkörper und Zwischenreaktionen bei Katalysen, wie wohl schon aus meinen

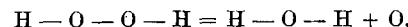
jahrelang fortgesetzten Bemühungen, die Zwischenreaktionen des Bleikammerprozesses festzulegen, hervorgeht. Aber ich wollte betonen, daß mit der Annahme und sogar mit der Sicherstellung einer Zwischenreaktion allein das Problem nicht gelöst wird; denn diese Lösung geht der Antwort auf die Frage, warum die direkte einfache Reaktion — sagen wir von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  — nicht schneller verläuft, als die Summe von Reaktionen mit den Stickoxyden der Bleikammer, aus dem Wege.

Auch kann ich nur die schon von Ostwald ausgesprochene Warnung wiederholen, nicht gleich jeden Fremdkörper, den man bei Katalysen findet, als Zwischenkörper zu betrachten. Mir scheint, daß man mit der Annahme eines Platinoxyduls bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds, wie sie Prof. Haber befürwortet, auf diesem Wege ist. Ich sagte ja schon, daß einer solchen Annahme für die Schwefeldioxydoxydation nichts im Wege steht, weil sie bei derselben Temperatur ( $400^\circ$ ) verläuft, wo sich nach Lothar Wöhlers Untersuchungen dieses Oxydul bildet<sup>21)</sup>. Aber der Zerfall des Wasserstoffsperoxyds durch Berührung mit Platin erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und nur unter ganz bestimmten Bedingungen. Erst heute sagte mir ein Kollege, der hochkonzentriertes Wasserstoffsperoxyd in großen Mengen herstellt, daß man diese Substanz in einem blankpolierten Platintiegel ohne jede Zersetzung aufbewahren kann, daß aber stürmischer Zerfall eintritt, sobald man dem Metall die kleinsten Risse, etwa durch eine Nagelspitze, beibringt. Da kann man doch nicht mehr gut von Platinoxydulkatalyse reden; denn es liegt kein Grund vor, weshalb sich dieses vermutete Oxydul nicht auch an glatter Fläche bilden sollte. Ich muß vielmehr auch hier wieder annehmen, daß Oberflächenkräfte, welche sich an den scharfen Kanten dieser Risse in besonders hohem Maße ausbilden, dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül, das an sich so gut wie gar nicht zum Zerfall neigt, die Form verleihen, wo es nicht mehr haltbar ist. Damit stimmt überein, daß scharfe Kanten anderer Natur, wo nach unseren heutigen Begriffen jede Zwischenkörperbildung ausgeschlossen ist, matte Glasflächen, Sandkörner, Staub den gleichen Zerfall einleiten. Um sie mit Sicherheit auszuschließen, versendet man ja das starke Wasserstoffsperoxyd in paraffinierten Flaschen.

Ich weise erneut darauf hin, daß die Zwischenkörpertheorie nicht imstande ist, das Problem der negativen Katalyse seiner Lösung auch nur näher zu führen. Das wird sofort einleuchten, wenn Sie bedenken, daß der Idealfall einer negativen Katalyse das Ausbleiben einer Reaktion ist; und wo keinerlei Reaktion stattfindet, da gibt es natürlich auch keine Zwischenreaktion. Wenn man also dem Wasserstoffsperoxyd durch Zusatz geringer Mengen von Phenacetin eine erhöhte Beständigkeit verleihen kann, so ist die Annahme von Zwischenreaktionen zur Erklärung

<sup>21)</sup> Wöhler selbst hat übrigens neuerdings den Nachweis geliefert (diese Z. 19, 1645 [1906]), daß sogar bei der Schwefeltrioxyd-Katalyse die Annahme des Auftretens eines der bekannten Platinoxyde als Zwischenprodukt verlassen werden muß.

dieser Art von Katalyse ausgeschlossen. Ich muß auch hier annehmen, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül, welches an sich schon eine sehr beständige Form hat, die seinem Wasserstoffatom kaum eine Möglichkeit bietet, sich mit der Hydroxylgruppe zu Wasser zu verbinden:



durch geringfügige Zusätze eine noch etwas haltbarere Form gewinnt. Es ist nicht so schwer, sich diese Formverschiebungen vorzustellen, wenn man sich erinnert, wie durch die geringfügigsten Verunreinigungen Kristallisierungen, die ja von der Form der Moleküle abhängig sind, einen ganz anderen Habitus bekommen.

## Beleuchtungstabellen.

Von Dr. GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. d. 14./6. 1906.)

Die umstehenden Tabellen, gelegentlich eines Volkshochschulvortrages entstanden, bringen eine Übersicht über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Lichtquellen.

In Tabelle I (nach den verschiedenen Beleuchtungsarten geordnet) sind die einzelnen Zahlenwerte für verbrauchten Brennstoff, entwickelte Wärme und Kohlensäure, sowie für die Unterhaltungskosten jedesmal auf die betreffende Lampe im ganzen und außerdem pro Hefnerkerze berechnet. Die vorletzte Rubrik gestattet einem direkten Vergleich des Wirkungsgrades der verschiedenen Lichtquellen bei gleichen Unterhaltungskosten; dabei sind allerdings die Aufwendungen für Anschaffung und Reparaturen nicht berücksichtigt. Als Preise für die Brennstoffe sind mittlere Werte eingesetzt. An den verschiedenen Orten werden die Preise, besonders für Elektrizität, ziemlich schwanken; in Berlin z. B. kostet 1 Kilowattstunde Lichtelektrizität 40 Pfennig, in Leipzig 70 Pfennig.

In Tabelle II sind die verschiedenen Lamparten in der Reihenfolge der Höhe ihrer Unterhaltungskosten unter Zugrundelegung der in Tabelle I angegebenen Brennstoffpreise aufgeführt. Diese Zahlen sind selbstverständlich für die Beurteilung der Rentabilität der einzelnen Lichtquellen nicht allein maßgebend, da hierfür noch andere Gesichtspunkte, je nach dem betreffenden Falle (z. B. ob Tisch-, Zimmer- oder Außenbeleuchtung usw.), in Betracht kommen.

Die hier zusammengestellten Zahlen sind teils vorhandenen Tabellen entnommen, teils auf Grund zuverlässiger Angaben neu berechnet. Dabei wurden außer mehreren sehr dankenswerten Mitteilungen des Herrn Stadtrat Wunder in Leipzig, folgende Bücher benutzt: Wedding: „Über den Wirkungsgrad und die praktische Bedeutung der gebräuchlichsten Lichtquellen“ (München und Berlin 1905); Dammeyer: „Handbuch der chemischen Technologie“ (Stuttgart 1895—1898); Ost, „Lehrbuch der technischen Chemie“ (3. Aufl., Hannover 1898); Landolt-Bornstein: „Physikalisch-chemische Tabellen“ (3. Aufl., Berlin 1905).