

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemstr. 53/54.

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Oberrstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, 1. **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## I N H A L T:

G. Bredig: Bemerkungen zu Raschigs „Gedanken über Katalyse“ 1985.  
v. Cochenhausen: Die Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen 1987.  
R. Heinz: Über Turmfüllungen 1993.

## Referate:

Pharmazeutische Chemie 1994; — Gerichtliche Chemie 2001; — Photochemie 2002.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York 2002; — Handel Chinas im Jahre 1905 2004; — Kautschuk-kultur Indiens im Jahre 1905; — Melbourne: Das Heskett-Mooresche Verfahren zur Behandlung von Eisenerzen; — London: Englands Brauindustrie; — Englischs Salzsyndikat 2004; — Manchester; — Guest, Keen & Nettlefolds Limited; — Der Bergbau Norwegens 1905; — Baku: Die Vereinigung der Naphtaindustriellen 2006; — Bukarest: Die Bergbauabteilung im rumänischen Domänenministerium; — Die chemische Industrie in Italien während des III. Quartals 1906 2006; — Wien; — Lille; — Antwerpen 2008; — Der Arbeitsmarkt im September 1906; — Mannheim; — Stuttgart: Handelsnotizen 2009; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Der internationale Kongreß der Seidenwarenfabrikanten; — Generalversammlung Baku Naphtaindustrieller 2010; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 2011; — Patentlisten 2012.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen; — Bezirksverein Belgien: Dr. Zanner: „Über verlorene Wärme bei der Schwefelsäurefabrikation und ihre Nutzbarmachung“ 2016.

## Bemerkungen zu Raschigs „Gedanken über Katalyse“.

Von G. BREDIG-Heidelberg.

(Eingeg. d. 3./11. 1906.)

Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker hat Herr Raschig „Gedanken über Katalyse“ entwickelt und in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> veröffentlicht. Seine, wie er selbst sagt, nicht ganz neue Auffassung der Katalyse als „Formänderung der Moleküle“ lasse ich zunächst unerörtert, da es sich hierbei von vornherein um jene Art von oft besprochenen<sup>2)</sup>, unfruchtbaren, wenn auch blendenden Spekulationen handelt, welche prinzipiell mit exakten, naturwissenschaftlichen Methoden weder bewiesen, noch widerlegt werden können, weil sie eben überhaupt keinen eindeutigen experimentellen Inhalt haben<sup>3)</sup>. Zweck dieser Zeilen ist nur der Hinweis, daß ein nicht geringer Teil der Gründe und experimentellen Tatsachen, auf die Herr Raschig bei seinen Spekulationen Bezug nimmt, von ihm miß-

verstanden oder durch experimentelle, in der Literatur<sup>4)</sup> bereits bekannte, aber von ihm nicht berücksichtigte Forschungen überholt ist. Ich kann hier nur einen Teil der mir bedenklich erscheinenden Stellen von Raschigs „Gedanken“ anführen, es muß aber doch verhütet werden, daß durch die allzu phantasievollen und geistvoll aussehenden Plaudereien eines angesehenen Chemikers bei einem großen, wichtigen, in die Spezialliteratur aber doch wohl nicht immer ganz eingeweihten Fachpublikum irrige, vage, hypothetische, pseudoatomistische Vorstellungen über den vermeintlichen heutigen Stand der kinetischen und katalytischen Forschung erregt werden, während die Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Katalyse längst durch zahlreiche, mühevolle, quantitative Experimentalforschungen und theoretische (ev. auch atomtheoretische) Bearbeitung mit exakteren Methoden sich auf greifbarere experimentelle Tatsachen zu gründen begonnen hat, als Herrn Raschigs „Gedanken über Katalyse“, vermuten lassen.

Zunächst behauptet Herr Raschig (S. 1750), der Funke, der in ein Pulverfaß fliegt, sei das „Schulbeispiel für einen Katalysator“. Meins Wissens ist das in der heutigen chemischen

<sup>1)</sup> Diese Z. **19**, 1748 (1906).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. W. Ostwald: Über Katalyse, Leipzig 1902 bei Hirzel; G. Bredig und R. Müller von Berneck, Z. physikal. Chem. **31**, 343 (1899).

<sup>3)</sup> Die Stereochemie, auf die Herr Raschig sich beruft, ist etwas ganz anderes, denn hier haben wir in der Zahl der Isomeren eine quantitative, exakte, experimentelle Kontrolle über die im Raume vorhandene chemische Mannigfaltigkeit.

<sup>4)</sup> Die Mehrzahl dieser Forschungen befindet sich in der Z. physikal. Chem. und der Z. f. Elektrochem. niedergelegt oder referiert. Zusammenfassende Darstellungen findet man bei Ostwald l. c. und Lehrb. d. allgem. Chemie II (2), ferner bei Herz: Lehre v. d. Reaktionsbeschleunigung, Sammlung Ahrens **11**, Heft 3; Mellor, Chemical Statics and Dynamics; Bredig, Elemente der chem. Kinetik; Spiro und Ashers, Ergebn. d. Physiologie I, 1 (1902).

Kinetik durchaus nicht der Fall. Auch Herr Raschig bekommt später Bedenken (S. 1751), freilich ohne die exakte Definition des Katalysators zu beachten. Die Explosion oder Entzündung in Berührung mit einem heißen Körper wird aber seit van't Hoff<sup>5)</sup> als ein Phänomen angesehen, welches sich auf etwas ganz anderes bezieht, nämlich auf die Abhängigkeit der Entzündungstemperatur von Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionswärme und Wärmeleitung sowie von gewissen räumlichen Diffusionserscheinungen<sup>6)</sup>. Vor allem handelt es sich dabei um eine sogenannte adiabatische Reaktion, die an sich zunächst, entgegen Herrn Raschigs Behauptung, durchaus nichts mit Katalyse zu tun zu haben braucht. Wie ich an anderer Stelle<sup>7)</sup> in Gemeinschaft mit F. Epstein gezeigt habe, kann allerdings zuweilen auch durch Katalysatoren eine Explosion oder etwas Ähnliches eingeleitet werden, aber gerade dann ist es durchaus nicht gleichgültig, wie Herr Raschig im angebliehen „Schulfalle“ behauptet, aus welchem Material z. B. bei einer konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung der zugebrachte Körper besteht, ob ich z. B. eine Jodkaliumlösung oder eine indifferente Säure hinzubringe, ob ich eine Stange aus Platin oder eine solche aus Paraffin in das  $\text{H}_2\text{O}_2$  hineintauche.

Daß ein an sich unwirksames Material nicht durch seine Form allein, wie Herr Raschig will, und wie man schon seit langer Zeit behauptet hatte, katalytisch wirksam gemacht wird, habe ich mit Müller von Berneck<sup>8)</sup> bereits vor sieben Jahren in einer Arbeit dargetan, bei deren Lektüre Herr Raschig auch den wirklichen verdienstvollen Autor Spring des Versuches mit der Platinschale bereits kennen gelernt hätte. Wir haben damals z. B. beim Quarz gezeigt, daß es nicht auf die feine Verteilung und große Oberflächenentwicklung allein ankommt, sondern daß die katalytische Wirkung „an ganz spezifische Zustände ganz spezifischer Stoffe“ gebunden ist.

Eben so wenig stichhaltig ist die Behauptung Raschigs, daß zur Explosion des Schießpulvers die Verflüssigung die wesentliche Vorbedingung sei. Meines Wissens explodieren auch feste Stoffe, wie z. B. das Silber- oder Bleisalz des Stickstoffwasserstoffs<sup>9)</sup> u. a. bei Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes.

Mißverständlich ist ferner die Behauptung auf S. 1751, die auf der Rechnung basiert, daß nach van't Hoff ein chemischer Prozeß pro  $10^\circ$  Temperaturerhöhung rund zweimal schneller stattfindet. Der Faktor 3 pro  $10^\circ$  ist auch keine Seltenheit<sup>10)</sup>, und dann steigt die Reaktionsgeschwindig-

keit von  $20-120^\circ$  nicht, wie Raschig ausrechnet, auf das 1000fache, sondern nahezu auf das 50 000fache, selbst wenn wir, was Raschig tut, ignorieren, daß die Zersetzung der Schießbaumwolle ein sehr verwickelter Vorgang mit Autokatalyse ist. Nehmen wir die auch vorkommenden Faktoren 4—7 pro  $10^\circ$ , so geht die Raschigsche Zahl 1000 bereits weit über eine Million hinaus. Angesichts dieser Zahlen wird es keiner exakten numerischen Rechnungen bedürfen, um deutlich zu machen, daß die Rechnungen des Herrn Raschig durchaus in der Luft schweben. Ein näheres Studium der schönen Arbeiten von Bodenstein<sup>11)</sup> über Gaskinetik hätte ihn hier vielleicht zu größerer Vorsicht veranlaßt.

Eine sehr wesentliche Rolle in den fraglichen Raschigschen Gedanken spielt auch die Oxydationsgeschwindigkeit der Bisulfitlösungen durch Luftsauerstoff und ihre „negative“ Katalyse nach Bigelow<sup>12)</sup> durch Mannit, Glycerin usw. Herr Raschig behauptet (S. 1759), daß diese Stoffe hier „sicherlich“ nicht in der Weise wirken, daß sie einen positiven Katalysator vergiften. Hierbei übersieht er aber eine leicht zugängliche, schöne Arbeit von Titoff<sup>13)</sup>, nach der eine Spur von Kupfer, wie sie sehr häufig im destillierten Wasser vorhanden zu sein pflegt, bereits bei einer Verdünnung von 1 Milliarde Litern pro Gramm-atom Cu deutliche positive katalytische Wirkung hat, welche in der Tat durch Mannit vergiftet wird. Ganz ähnlich wie die paralyisierende Wirkung des Mannits auf die positive katalytische Wirkung von Kupferspuren dürfte übrigens auch die in der Diskussion (S. 1762) erwähnte konservierende Wirkung des Phenacetins u. a. Stickstoffderivate nach Heinrici und von Mering auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  sein, indem diese Stoffe die fast stets vorhandenen Spuren positiver,  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzender Katalysatoren (Mn, Cu, Fe etc.)<sup>14)</sup> usw. in unschädliche Verbindungen überführt. Eine Untersuchung über diese Wirkung von Phenacetin usw. ist hier bereits in Aussicht.

Eben so wenig unterrichtet ist Herr Raschig über den bereits bekannten<sup>15)</sup>, wesentlichen quantitativen und räumlichen Unterschied der katalytischen Vorgänge von der Auslösung der Erstarrungs- und Siedevorgänge durch Keime der stabileren Phase, auf die hier nicht weiter eingegangen zu werden braucht, da bereits Haber in der Diskussion (S. 1762) seine Bedenken geäußert hat. Hier hat Herr Raschig Ostwalds bekannten Vortrag<sup>16)</sup> ebenso mißverstanden, wie bei seiner Behauptung (S. 1758) über die Zwischenverbindungen. Wenn er nämlich sagt, man scheine sich

<sup>5)</sup> van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique* 1884, 118.; *Dynamische Studien* (herausgeg. v. Cohen) 1896, 140.

<sup>6)</sup> Nernst, *Theoret. Chem.* (4. Aufl.) S. 657, 665; Derselbe, *Phys. chem. Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in Gasmotoren*, Berlin 1905 bei Springer; Luther, *Z. f. Elektrochem.* **12**, 596 (1906); Vgl. auch Haber, *Thermodyn. techn. Gasreaktionen*, S. 246.

<sup>7)</sup> *Chemie d. extrem. Temperaturen* (Leipzig 1901) S. 29; *Z. anorg. Chem.* **42**, 341 (1903).

<sup>8)</sup> *Z. physikal. Chem.* **31**, 335, 338 (1899).

<sup>9)</sup> Th. Curtius, *Ber. d. d. chem. Ges.* **24**, 3341 (1891).

<sup>10)</sup> Vgl. van't Hoff, *Vorlesungen I*, 225 (1898).

<sup>11)</sup> M. Bodenstein, *Z. physikal. Chem.* **29**, 314, 665 (1899); *Habil. Schrift Heidelberg* S. 34 (1899).

<sup>12)</sup> S. L. Bigelow, *Z. physikal. Chem.* **26**, 493 (1898).

<sup>13)</sup> A. Titoff, *Z. physikal. Chem.* **45**, 641 (1903).

<sup>14)</sup> Müller von Berneck und mir ist im Handel bereits Cu-haltiges  $\text{BaO}_2$  begegnet.

<sup>15)</sup> Vgl. z. B. in Spiro und Ashers *Ergebnisse der Physiologie I* (1): *Elemente der chemischen Kinetik* von G. Bredig, Wiesbaden 1902.

<sup>16)</sup> *Z. physikal. Chem.* **37**, 292 (1901).

davon überzeugt zu haben, daß man auf diesem Wege auch nicht weiter kommt, so ignoriert Herr Raschig wieder die bereits vorhandenen Arbeiten über die Zwischenverbindungen bei der Molybdänsäurekatalyse (Brode), bei der Jodionenkatalyse (Brode<sup>17</sup>), Walton<sup>18</sup>), bei der Benzoinsynthese (Stern)<sup>19</sup>), die Studien über Stufenreaktionen, gekoppelte Reaktionen und Übertragungskatalysen (Ostwald<sup>20</sup>), Engler<sup>21</sup>), Luther und Schilow<sup>22</sup>), Federlin<sup>23</sup>), Manchot<sup>24</sup>) und ebenso die von Haber und mir<sup>25</sup>) in dieser Zeitschrift gebrachte Verwahrung gegen den Versuch, Ostwalds Äußerungen über Zwischenreaktionen als eine Abweisung derselben zu deuten.

Ebenso spricht Herr Raschig vom Einflusse elektrischer Kreisströme auf die Reaktionsgeschwindigkeit (S. 1761), ohne zu beachten, daß Ähnliches bereits mit bisher negativem Resultat experimentell<sup>26</sup>) untersucht ist. In dieselbe Klasse unfruchtbarer Phantasien gehört der geheimnisvolle Hinweis, daß das Eisen, wie es leicht magnetisierbar sei, auch leicht passivierbar sei (S. 1760). Herr Raschig übersieht, daß auch das nicht leicht magnetisierbare Aluminium sehr leicht passivierbar ist.

Es ist auch durchaus verständlich, wenn Herr Raschig durch ungenügende Rücksicht auf die wissenschaftlichen Lehren und Beobachtungen von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit sich selbst beständig bei seinen Betrachtungen gekünstelte Widersprüche und Rätsel konstruiert, die er dann mit seiner blendenden Zauberformel „Formänderung der Moleküle“ scheinbar spielend löst. So wundert Herr Raschig sich auf S. 1758 darüber, daß bei demselben Energieabfall eine Reaktion den Umweg von Zwischenreaktionen einschlägt, wo ihr doch die Energie zu einem großen direkten Sprunge innewohnt. Nun ist man aber längst darüber einig, daß die Energie eines Vorganges durchaus nichts Eindeutiges über die Geschwindigkeit<sup>27</sup>) desselben aussagt. So wird z. B. eine Akkumulatorenbatterie dieselbe Menge Energie bei derselben Span-

nung mit viel langsamerer Geschwindigkeit durch einen großen Widerstand A von z. B. 10 000 Ohm entladen, als durch zwei hintereinander geschaltete, kleine Stufenwiderstände B und C von z. B. 1 und bzw. 2 Ohm. Schaltet man also den Weg A und parallel dazu den Weg B + C gleichzeitig zwischen die Pole der Batterie<sup>28</sup>), so wird es niemand verwundern, wenn der elektrische Strom mit derselben Menge Energie den „Umweg“ über die zwei hintereinander geschalteten Stufenstrecken B + C in „zwei Sprüngen“ mit dem kleinen Widerstande 3 Ohm dem „direkten“ Wege auf dem einfachen Sprunge A, der aber größeren Widerstand 10 000 bietet, vorzieht.

Herr Raschig betont mit Recht, daß die molekularhypothetischen Spekulationen, die er bringt, nicht neu sind<sup>29</sup>). In der Tat hat schon Lemery vor bald 200 Jahren, wie man bei Ostwald<sup>30</sup>) ergötzlich liest, die Wirkung des Königswassers auf Gold durch einen Gedanken, welcher den Raschigschen verwandt erscheint, nämlich durch „Einbohren der Stacheln der Säuremoleküle in die Goldteilchen“ erklärt. Natürlich beruhte dann die Ausfällung des Goldes auf dem Abbrechen dieser Stacheln. Einem Lemery wird niemand seine naiven Grübeleien vor zwei Jahrhunderten verdenken. Wenn aber heute, nachdem ein Berthollet, Wilhelmy, Harcourt und Esson, Guiberg, Waage, Clausius, Bunsen, Helmholtz, Maxwell, Gibbs u. a.<sup>31</sup>) uns exakte experimentelle und theoretische Methoden der Naturbetrachtung in die Hand gegeben haben, auf jene geistreichelnde, verschwommene Pseudoatomistik vergangener Tage zurückgegriffen wird, so scheint es mit der Ehrung dieser unserer wirklich solid bauenden „alten Meister“ der Naturforschung doch noch immer nicht ganz geheuer zu sein.

## Die Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen.

Von v. COCHENHAUSEN-Chemnitz.

(Eingeg. d. 19./7. 1906.)

Die chemischen Prozesse, durch welche die Entfernung der in dem Wasser gelösten Kalk- und Magnesiasalze erreicht werden kann, sind vor länger als 20 Jahren erkannt worden, und es herrscht jetzt kein Zweifel darüber, daß man nur bei Anwendung derjenigen Reagenzienmengen, welche nicht nur aus den Resultaten einer vollständigen Wasseranalyse, sondern auch aus den Ergebnissen einiger schnell auszuführenden Versuche ermittelt werden können, eine befriedigende Wasserreinigung erzielen

<sup>28</sup>) Vgl. Brode, l. c. S. 305.

<sup>29</sup>) Auch „gesammelt“ sind sie bereits, aber kritisch.

<sup>30</sup>) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II (2), 4—8.

<sup>31</sup>) Um von den Lebenden zu schweigen.

<sup>17</sup>) J. Brode, Z. physikal. Chem. **49**, 208 (1904).

<sup>18</sup>) J. H. Walton, Z. physikal. Chem. **47**, 185 (1904).

<sup>19</sup>) E. Stern, Z. physikal. Chem. **50**, 513 (1905).

<sup>20</sup>) Ostwald, Z. physikal. Chem. **34**, 248 (1900).

<sup>21</sup>) Engler und Weißberg, Studien üb. d. Vorgänge d. Autoxydation (Braunschweig 1904).

<sup>22</sup>) R. Luther und N. Schilow, Z. physikal. Chem. **46**, 777 (1903); N. Schilow, Z. physikal. Chem. **42**, 641 (1903).

<sup>23</sup>) Federlin, Z. physikal. Chem. **41**, 565 (1902).

<sup>24</sup>) Manchot, Lieb. Ann. **325**, 93 u. 105 (1902).

<sup>25</sup>) Diese Z. **16**, 557 (1903).

<sup>26</sup>) Nach M. Loeb besteht kein Einfluß eines magnetischen Feldes auf eine Reaktionsgeschwindigkeit, Z. physikal. Chem. **7**, 518 (1891); siehe auch A. de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 669 (1900).

<sup>27</sup>) Vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) S. 655.