

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 48.

30. November 1906.

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, Jerusalemerstr. 53/54.

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 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, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Klingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **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.

INHALT:

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; — Kautschukkultur Indiens im Jahre 1905; — Melbourne: Das Heskett-Moore'sche Verfahren zur Behandlung von Eisenerzen; — London: Englands Brauindustrie; — Englisches Salzsyndikat 2004: — Manchester; — Guest, Keen & Nettlefolds Limited; — Der Bergbau Norwegens 1906; — Baku: Die Vereinigung der Naphtaindustriellen 2006; — Bukarest: Die Bergbauabteilung im rumänischen Domänenministerium; — Die chemische Industrie in Italien während des III. Quartals 1906 2006; — Wien; — Prag; — Lille; — Antwerpen 2008; — Der Arbeitsmarkt im September 1906; — Mannheim; — Stuttgart; — Handelsnotizen 2009; — Dividenden; — Aus anderem Vereinen: Der internationale Kongress der Seidenwarenfabrikanten; — Generalversammlung Bakuer 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 Zeitschrift¹⁾ 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 besprochenen²⁾, 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 haben³⁾. 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 Literatur⁴⁾ bereits bekannte, aber von ihm nicht berücksichtigte Forschungen überholt ist. Ich kann hier nur einen Teil der mir bedenklich erscheinenden Stellen von Raschig „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 irrite, vage, hypothetische, pseudatomistische 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 Raschig „Gedanken über Katalyse“, vermuten lassen.

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

1) Diese Z. 19, 1748 (1906).

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

3) 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.

4) 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 I. 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 Hoff⁵⁾ 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 Diffusionserscheinungen⁶⁾. 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 Stelle⁷⁾ in Gemeinschaft mit F. E. Pfeil 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 angeblichen „Schulfalle“ behauptet, aus welchem Material z. B. bei einer konz. H_2O_2 -Lösung der zugebrachte Körper besteht, ob ich z. B. eine Jodkaliumlösung oder eine indifferent Säure hinzubringe, ob ich eine Stange aus Platin oder eine solche aus Paraffin in das H_2O_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 Berneck⁸⁾ bereits vor sieben Jahren in einer Arbeit dargetan, bei deren Lektüre Herr Raschig auch den wirklichen verdienstvollen Autor Sprung des Versuches mit der Platinplatte 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 Vorbereitung sei. Meines Wissens explodieren auch feste Stoffe, wie z. B. das Silber- oder Bleisalz des Stickstoffwasserstoffs⁹⁾ 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° Temperaturerhöhung rund zweimal schneller stattfinde. Der Faktor 3 pro 10° ist auch keine Seltenheit¹⁰⁾, und dann steigt die Reaktionsgeschwindig-

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

⁶⁾ 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.

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

⁸⁾ Z. physikal. Chem. 31, 335, 338 (1899).

⁹⁾ Th. Curtius, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3341 (1891).

¹⁰⁾ Vgl. van't Hoff, Vorlesungen I, 225 (1898).

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° , so geht die Raschig'sche 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 Bodenstein¹¹⁾ über Gaskinetik hätte ihn hier vielleicht zu größerer Vorsicht veranlaßt.

Eine sehr wesentliche Rolle in den fraglichen Raschig'schen Gedanken spielt auch die Oxydationsgeschwindigkeit der Bisulfatlösungen durch Luftsauerstoff und ihre „negative“ Katalyse nach Bigelow¹²⁾ 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 ein leicht zugängliche, schöne Arbeit von Titoff¹³⁾, 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 Grammatom Cu deutliche positive katalytische Wirkung hat, welche in der Tat durch Mannit vergiftet wird. Ganz ähnlich wie die paralysierende Wirkung des Mannites 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 Heinrich und von Mering auf H_2O_2 sein, indem diese Stoffe die fast stets vorhandenen Spuren positiver, H_2O_2 zersetzer Katalysatoren (Mn, Cu, Fe etc.)¹⁴⁾ 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 bekannten¹⁵⁾, wesentlichen quantitativen und räumlichen Unterschied der katalytischen Vorgänge von der Auslösung der Erstarungs- und Siedevorgänge durch Keime der stabilen 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 Vortrag¹⁶⁾ ebenso mißverstanden, wie bei seiner Behauptung (S. 1758) über die Zwischenverbindungen. Wenn er nämlich sagt, man scheine sich

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

¹²⁾ S. L. Bigelow, Z. physikal. Chem. 26, 493 (1898).

¹³⁾ A. Titoff, Z. physikal. Chem. 45, 641 (1903).

¹⁴⁾ Müller von Berneck und mir ist im Handel bereits Cu-haltiges BaO_2 begegnet.

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

¹⁶⁾ 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 (Brode¹⁷), bei der Jodionenkatalyse (Brode¹⁷, Walton¹⁸), bei der Benzoinsynthese (Stern¹⁹), die Studien über Stufenreaktionen, gekoppelte Reaktionen und Übertragungskatalysen (Ostwald²⁰, Engler²¹, Luther und Schilow²², Federlin²³, Manchot²⁴) und ebenso die von Haber und mir²⁵) 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 experimentell²⁶) untersucht ist. In dieselbe Klasse unfruchtbare 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 blenden Zauberformel „Formänderung der Moleküle“ scheinbar spiegelnd 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 innenwohnt. Nun ist man aber längst darüber einig, daß die Energie eines Vorganges durchaus nichts Eindeutiges über die Geschwindigkeit²⁷) 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 Batterie²⁸), 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 den kleinen Widerständen 3 Ohm dem „direkten“ Wege auf dem einfachen Sprunge A, der aber größer Widerstand 10 000 bietet, vorzieht.

Herr Raschig betont mit Recht, daß die molekularhypothetischen Spekulationen, die er bringt, nicht neu sind²⁹). In der Tat hat schon Lemery vor bald 200 Jahren, wie man bei Ostwald³⁰) ergötzt liest, die Wirkung des Königswassers auf Gold durch einen Gedanken, welcher den Raschig'schen 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, Guldberg, Waage, Clausius, Bunsen, Helmholz, Maxwell, Gibbs u. a.³¹) uns exakte experimentelle und theoretische Methoden der Naturbetrachtung in die Hand gegeben haben, auf jene geistreichelnde, verschwommene Pseudatomistik 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.

¹⁷⁾ J. Brode, Z. physikal. Chem. **49**, 208 (1904).

¹⁸⁾ J. H. Walton, Z. physikal. Chem. **47**, 185 (1904).

¹⁹⁾ E. Stern, Z. physikal. Chem. **50**, 513 (1905).

²⁰⁾ Ostwald, Z. physikal. Chem. **34**, 248 (1900).

²¹⁾ Engler und Weißberg, Studien üb. d. Vorgänge d. Autoxydation (Braunschweig 1904).

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

²³⁾ Federlin, Z. physikal. Chem. **41**, 565 (1902).

²⁴⁾ Manchot, Lieb. Ann. **325**, 93 u. 105 (1902).

²⁵⁾ Diese Z. **16**, 557 (1903).

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

²⁷⁾ Vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) S. 655.

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

²⁸⁾ Vgl. Brode, l. c. S. 305.

²⁹⁾ Auch „gesammelt“ sind sie bereits, aber kritisch.

³⁰⁾ Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II (2), 4—8.

³¹⁾ Um von den Lebenden zu schweigen.