

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 50.

14. Dezember 1906.

I N H A L T:

Mitteilung des Vorstandes 2049.

R. Luther: Über Katalyse und Verwandtes 2049.

G. Lunge: Zur Kenntnis der Kolloidionwolle 2051.

O. Lutz: Friedrich Beilstein † 2058.

Sitzungsberichte.

Hauptversammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 2060.

Referate:

Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 2061; — Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien 2064.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der deutsche Außenhandel mit Großbritannien; — Mineralproduktion Australiens; — Die industrielle Tätigkeit in Norwegen im Jahre 1905 2072; — Zürich; — Berlin; — Handelsnotizen 2073; — Dividenden; — Personal- und Hochschulnachrichten 2075; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 2076; — Patentlisten 2077.

Verein deutscher Chemiker:

Hauptversammlung Danzig; — Bezirksverein an der Saar; — Märkischer Bezirksverein 2079; — Württembergischer Bezirksverein; — Berichtigung 2080.

Mitteilung des Vorstandes.

Unter unseren Mitgliedern wird das Gerücht verbreitet, es sei eine Vereinigung des Vereins deutscher Chemiker mit dem Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands geplant.

Im Namen und Auftrage des Vorstandes gebe ich hiermit die Erklärung ab, daß diese Behauptung unwahr und völlig aus der Luft gegriffen ist. Es wäre unverständlich, wenn die beiden großen, durch Freundschaft verbundenen Vereine mit ihren verschiedenartigen Aufgaben und Zielen, die sich nur unabhängig von einander lösen und erstreben lassen, eine Fusion eingehen wollten, zumal die meisten Mitglieder der oben genannten wirtschaftlichen Vereinigung schon heute Mitglieder unseres nur wissenschaftliche und soziale Zwecke verfolgenden Vereins sind.

Darmstadt, 10. Dezember 1906.

Medizinalrat Dr. E. N. Merck, Vorsitzender.

Über Katalyse und Verwandtes.

Von R. LUTHER.

(Eingegang. d. 8./11. 1906.)

In seinem Vortrag: „Gedanken über Katalyse“, sagt Herr R a s c h i g ¹⁾ gelegentlich der Begründung der negativen Katalyse: „Aber wie wird die negative Katalyse überhaupt erklärt? Verschiedene Autoren nehmen an, daß es sich hier um Vergiftung, d. h. Außerdienststellung eines Katalysators handle. In der Tat sind derartige Erscheinungen bekannt.“ „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 irgend wie 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 in der Lösung auf 800 Mol. Sulfit ein einziges Mol. Alkohol, Glycerin oder Mannit gibt, so fällt die

Oxydationsgeschwindigkeit, wie B i g e l o w ²⁾ 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.“

Herrn R a s c h i g ist offenbar eine Arbeit von T i t o f f „Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System“ ³⁾ unbekannt geblieben. In dieser Arbeit, die auf Veranlassung von Herrn Prof. O s t w a l d begonnen wurde, untersucht Herr T i t o f f gerade den von Herrn Dr. R a s c h i g angeführten Fall der negativen Katalyse. Auf meine Veranlassung prüfte er die Möglichkeit, daß hierbei eine „Vergiftung“ eines verborgenen „positiven“ Katalysators vorliege.

Die Versuche ergaben in der Tat schwerwiegende Gründe für die Annahme, daß es sich selbst bei der „normalen“ Oxydation von Natriumsulfat um eine Stufenreaktion handelt, bei der ein positiver Katalysator eine Rolle spielt.

1. Es ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs ist. Wenn es sich um eine normale Reaktion handeln würde, müßte die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffkonzentration

¹⁾ Diese Z. 19, 1759 (1906).

²⁾ Z. physikal. Chem. 26, 493 (1898).

³⁾ Z. physikal. Chem. 45, 641 (1903).

symbat sein⁴⁾), d. h. mit steigender O₂-Konzentration größer, mit abnehmender kleiner werden.

2. Es ergab sich, daß die Oxydationsgeschwindigkeit sehr stark von der Reinheit der verwendeten Reagenzien, insbesondere des destillierten Wassers abhängt, und zwar ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Reinheit antibat⁴⁾), d. h. je sorgfältiger gereinigt das Wasser war, um so geringer wurde die Geschwindigkeit. Während in gewöhnlichem destilliertem Wasser die Hälfte des Sulfits in ca. 16 Minuten oxydiert war, stieg diese Zeit auf 27 Stunden, also im Verhältnis 1:100, als Herr Titooff das Wasser unter weitgehenden Kautelen destillierte.

Endlich gelang es Herrn Titooff, einen positiven Katalysator von außergewöhnlicher Wirksamkeit zu finden, der zudem wohl in jeder Laboratoriumsluft und in jedem Laboratoriumswasser spurenhaft vorhanden ist. Dieser Katalysator ist Kupfer. Um die enorme Wirksamkeit der Kupfersalze zu kennzeichnen, sei nur erwähnt, daß, wenn dem mit reinstem Wasser angesetzten Reaktionsgemenge pro Liter ein Tausendmillionstel Molar gewicht Kupfersulfat zugesetzt wurde, die Geschwindigkeit um 30% stieg. Bei dieser Verdünnung ist **1 g metallischen Kupfers in 16 Mill. 1 oder in 16 000 t Lösung enthalten⁶⁾!** Bei dieser enormen Empfindlichkeit der Reaktion und bei der großen Verbreitung des Kupfers ist es höchst wahrscheinlich, daß die Lösungen in den Bigelow'schen Normalversuchen bereits Spuren von Kupfer enthielten. Es war also tatsächlich von vorn herein „ein positiver Katalysator da“.

Hiermit scheidet die negative Katalyse bei der Oxydation von Natriumsulfit aus der Klasse der unerklärbaren Fälle aus.

Der Hauptzweck meiner Bemerkung — eine tatsächliche Berichtigung zu geben — wäre damit erledigt. Es mag mir aber gestattet sein, im Anschluß an das obige einige allgemeine Bemerkungen zu dem viel diskutierten Thema zu bringen.

Mit der Behauptung der Erklärbarkeit der negativen Katalyse bei der Sulfitoxydation soll natürlich nicht gesagt werden, daß der „Mechanismus“ dieser negativen Katalyse in allen Einzelheiten erklärbar ist, immerhin liegen gewisse Anhaltspunkte für eine solche Erklärung vor. Die negativen Katalysatoren sind entweder organische Mono- oder Polyhydroxylverbindungen oder Zinnsalze⁶⁾. Bei ersteren ist die Neigung zur Bildung komplexer Kupferverbindungen bekannt, bei dem SnCl₄ die Neigung zur Bildung von Adsorptionsverbindungen (Lacken) mit der hydrolytisch abgespaltenen kolloidal gelösten Zinnsäure. Hierdurch sind zum mindesten Fingerzeige gegeben, in welcher Richtung sich die zukünftige Erforschung dieses noch dunklen Gebietes zu bewegen haben wird.

Sogar über die Ursache der katalytischen Eigenschaften des Kupfers in dieser Reaktion sind wir bis zu einem gewissen Grade orientiert. Es hat sich nämlich experimentell herausgestellt, daß Kup-

fer ganz allgemein die Oxydation der niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels beschleunigt, und daß hierbei stets eigentümliche Kopplungserscheinungen oder Induktionen (nach Kessler) zu beobachten sind.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle Details zu bringen, und ich will dabei nur erwähnen, daß die Ursache dieser Erscheinung mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Neigung des einwertigen Kuproions zu Bildung von komplexen Verbindungen mit den niederen Oxydationsstufen des Schwefels zu suchen ist. Dieser Zusammenhang zwischen der Komplexbildung und Reaktionsbeeinflussung speziell bei den Kupferschwefelverbindungen erweist sich wiederum als Spezialfall einer ganzen Klasse derartiger Beziehungen (Klasse D der Systematik gekoppelter Oxydationsreduktionsvorgänge von Luther und Schilow⁷⁾). Behält man alle diese Zusammenhänge und Beziehungen im Auge, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit für die Oxydation des Sulfits durch Sauerstoff bei Gegenwart von Kupfer folgendes Schenja aufstellen:

1. [Sulfit + Sauerstoff → Sulfat] äußerst langsam.

2. 2 Sulfit + Kuprisalz → Sulfat + Kuprosulfitkomplex: sehr rasch. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird in den Versuchen von Titooff und Bigelow gemessen.

3. Kuprosulfitkomplex + Sauerstoff → Kuprisalz + Sulfat: praktisch momentan.

Wir sehen also, daß wir durch Aufsuchen von Analogien zwischen verschiedenen Reaktionen, durch vergleichendes Studium der Kinetik derartiger Reaktionen, durch Auffinden von Kopplungserscheinungen usw. schon heute imstande sind, für manche Reaktionen mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit das Schema (oder den sog. „Mechanismus“) des Reaktionsverlaufes aufzustellen. Und zwar stützen sich diese Schemata nicht auf papierne Hypothesen, sondern auf breite experimentelle Grundlagen. Aber erst wenn wir auf experimenteller Grundlage für eine große Anzahl von Reaktionen die Schemata, d. h. die Zerlegung in Einzelreaktionen haben werden, erst dann werden wir das Material zu einer Stochiometrie der Reaktionsgeschwindigkeiten haben, erst dann werden wir auch mit naturwissenschaftlicher Berechtigung die „Ursache“ der großen Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit in den Kreis unserer Untersuchungen hinaufsehen können. Bis dahin wird jede detaillierte „Erklärung“ der Reaktionsgeschwindigkeit resp. der Katalyse einen rein subjektiven Charakter tragen und höchstens von Interesse sein zur Charakteristik der wissenschaftlichen Weltanschauung und der Phantasie ihres Verfechters.

Wenn mithin die Ratschig'schen Ausführungen über die „Formänderungen der Moleküle“ nicht als „Erklärung“, sondern als rein persönliche Auffassung zu gelten haben und sicher manches „Schütteln des Kopfes“ erregen werden, so kann ich mir doch nicht versagen, darauf hinzuweisen, daß man auch auf experimenteller Grundlage zu Vorstellungen geführt wird, die in gewisser Hinsicht Ähnlichkeit haben mit denen, die mehr

4) Z. f. Elektrochem. **12**, 99 (1906).

5) Meines Wissens ist dies zurzeit der Weltrekord der katalytischen Wirksamkeit.

6) Titooff l. c.

7) R. Luther und N. Schilow, Z. physikal. Chem. **46**, 807 (1903).

gefühlsmäßig R a s c h i g und vor ihm L e m e r y und später L i e b i g gehabt haben. Nicht das Studium der rein chemischen Vorgänge, sondern vielmehr das der p h o t o c h e m i s c h e n im weiteren Sinne des Wortes führt uns dazu, in den Atomen, in den räumlichen Konstitutionsformeln, in den lokalierten und gerichteten Valenzen nicht bloß zweckmäßige Symbole, sondern Realitäten zu sehen. Die Theorie der optischen Drehung (V a n t H o f f), der Lichtabsorption und anomalen Dispersion (B a l y, D r u d e), der Fluoreszenz (K a u f f - m a n n), der Spektralerscheinungen (L o r e n t z - Z e e m a n n, K a y s e r - R u n g e), der Radioaktivität (J. J. T h o m s e n), alles weist darauf hin, daß die mehr instinktiv g e a h n t e n Anschauungen H e l m h o l t z' über die spezielle Art der Beziehungen zwischen Chemismus und Elektrizität eines weiteren Ausbaues auf experimenteller Grundlage fähig sind. Gerade diese e x p e r i m e n - t e l l e n Untersuchungen sind berufen, der Atomhypothese deneinst eine breite experimentelle Grundlage zu geben und sie zu einer erweiterten Theorie zu erheben. Bis dahin wird aber wohl noch viel Zeit vergehen, und bis dahin wird jede willkürliche Annahme über spezielle Eigenschaften der Atome durchaus unverbindlich und subjektiv sein und sich weder beweisen, noch widerlegen lassen.

Leipzig.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis der Kollodiumwolle.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. den 2.9. 1906.)

Die im folgenden besprochenen Arbeiten über Nitrozellulose bilden eine Fortsetzung der von mir mit Weintraub und Bebié veröffentlichten (siehe diese Z. 12, 441 [1899] und 14, 483 [1901], dsgl. auch J. Am. Chem. Soc. 23, 527 [1901].) Der größere Teil derselben wurde in meinem Auftrage von Dr. Max Suter ausgeführt und ist in dessen Inauguraldissertation beschrieben; alle irgend wesentlichen Ergebnisse seiner Arbeit finden sich im folgenden angeführt. Außerdem wurde auf die schon früher veröffentlichten Arbeiten von mir mit Bebié zurückgegriffen, und weiterhin noch neuere Arbeiten hineingezogen, die ich durch Herrn K l a y e ausführen ließ. Alles dies ist hier zu einer einheitlichen Darstellung zusammengefaßt.

Bekanntlich können die unter dem Namen „Kollodiumwolle“ hergestellten Nitrozellulosen sehr verschiedene Eigenschaften zeigen. Man ist über eingekommen, mit diesem Namen solche Nitrozellulosen zu bezeichnen, die sich fast oder ganz vollständig in einem Gemenge von Äther und Alkohol (meist nimmt man 2 Vol. Äther und 1 Vol. Alkohol) auflösen, und nennt deshalb diese Produkte auch „lösliche Nitrozellulose“. Viel wichtiger als die ursprüngliche Anwendung dieser Produkte für chirurgische Zwecke sind deren Anwendungen in der Photographie, für Herstellung von Sprengstoffen und rauchlosem Pulver, für Zelloid und für die heute so großartig entwickelte Industrie der Kunstseide geworden.

Es ist längst bekannt gewesen, daß es keine

einheitliche Kollodiumwolle gibt, daß vielmehr sehr verschiedene Produkte unter diesem Namen gehen, deren Tauglichkeit für die oben aufgezählten Zwecke eine sehr verschiedene ist. Selbst wenn wir von vornherein nur solche Produkte in Betracht ziehen, deren Löslichkeit (wir verstehen im folgenden unter „Löslichkeit“ immer nur diejenige in Ätheralkohol) sich von 100% nur unbedeutend (sagen wir höchstens um 5%) entfernt, so finden wir auch unter diesen erhebliche Unterschiede schon im Stickstoffgehalt, der zwischen 11 und 12½% schwanken kann. Weit entfernt, daß eine Nitrozellulose von bestimmtem Stickstoffgehalte stets dieselben Eigenschaften, insbesondere Löslichkeit und Viskosität der Lösungen zeige, stellt es sich heraus, daß die größten Unterschiede hierin auftreten können. Eine Nitrozellulose kann z. B. bei 12,5% N fast vollständig unlöslich, eine andere von demselben Stickstoffgehalt vollständig oder so gut wie vollständig löslich sein. Und bei den Lösungen selbst zeigt sich, daß je nach der Darstellungsweise der Nitrozellulose man in einem Falle bis zu dem dreifachen Gewichte davon auflösen muß, um eine Lösung von gleicher Zähflüssigkeit, wie im anderen Falle zu erhalten. Es wird also alles darauf ankommen, welche Methode man für die Herstellung des Produktes eingeschlagen hat, da ganz augenscheinlich je nach der Methode ganz verschiedene Gemenge von nitrierten Zellulosen (Hydrozellulosen, Oxyzellulosen usw.) entstehen.

Es finden sich in der Literatur sehr zahlreiche Angaben über die Herstellung von Kollodiumwolle, die wir hier nicht aufzählen und noch weniger diskutieren wollen. Es mag genügen, darauf hinzuweisen, daß sich in diesen Angaben außerordentlich große Abweichungen voneinander zeigen, und daß demnach mindestens einige derselben unrichtig sein müssen, was sich auch bei der Wiederholung der Versuche von unserer Seite herausgestellt hat. In manchen Fällen kann man kaum eine andere Annahme machen, als daß eine willkürliche Entstellung behufs Verschleierung von „Fabrikgeheimnissen“ vorliegt.

Die Herstellung von Kollodiumwollen für bestimmte Zwecke ist viel weniger leicht, als die von Schießbaumwolle, und es ist den Fabriken von rauchlosem Pulver, von Kunstseide usw. natürlich nicht zuzumuten, daß sie ihre teuer erkauften Erfahrungen der Öffentlichkeit preisgeben oder ihre Chemiker hierzu ermächtigen, was wohl auch bisher noch nie geschehen ist. Wenn jedoch darüber von dieser oder jener Seite direkt falsche Angaben gemacht werden, so ist das doch sicher nicht zu billigen. In der Mehrzahl der Fälle röhren aber die Abweichungen in den veröffentlichten Angaben jedenfalls nur davon her, daß eine und dieselbe Vorschrift ganz verschiedene Produkte ergeben wird, wenn auch nur kleine Abweichungen in der Konzentration der Säuren, in der Beschaffenheit des Zellulosematerials, in der Nitrierungstemperatur, der Dauer der Nitrieroperation, der Behandlung nach derselben usw. stattfinden, wie sie bei der Ausführung an den verschiedenen Orten, durch verschiedene Hände und in verschiedenem Maßstabe kaum zu vermeiden sind. Natürlich kommt es auch auf die Menge des Nitriergemisches gegenüber der Baumwolle an.

Eine besondere Schwierigkeit in diesem Falle liegt darin, daß einer der Hauptfaktoren, nämlich