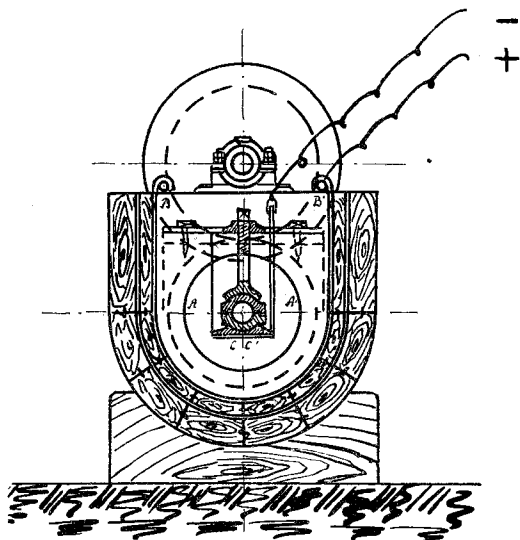


betrug durchschnittlich 95% der Theorie. Die angewandte Stromdichte läßt sich natürlich noch erhöhen, wenn man die Walze rascher rotieren läßt. Die abgezogenen Kupferrohre hatten eine Wandstärke von 5 mm und zeigten eine glatte, glänzende Oberfläche ohne knospige Auswüchse. Nach Versuchen der Kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt in Charlottenburg zeigten die aus dem Bade entnommenen Rohre eine Zugfestigkeit, die anderthalbmal so groß war, als den Anforderungen der Kaiserlichen Marine entspricht. Dieselbe läßt sich jedoch auf mindestens das Doppelte erhöhen, wenn man die Rohre einem Nachziehen unterwirft. — In der gleichen Weise, wie beschrieben, lassen sich auch profilierte Kupferrohre herstellen, wenn man eine entsprechend geformte Unterlage wählt. Na-



türlich ist man nicht an die hier gegebenen Größenverhältnisse gebunden, sondern es ist auch die Herstellung von Rohren beliebiger Dimensionen, nach den seitherigen Versuchen zu urteilen, ohne größere Schwierigkeiten möglich.

Die Versuche ergaben die große Überlegenheit dieses Verfahrens gegenüber allen anderen für diesen Zweck bekannten Herstellungsweisen. Nicht allein, daß es gestattet, glatte und dichte Kupferniederschläge bei geringer Rotationsgeschwindigkeit zu erhalten, sondern, daß es ein Kupfer von besonders hervorragenden Eigenschaften liefert. Die scheuernde Wirkung des Kieselgurs auf das niederschlagene Kupfer ist eine so vorzügliche, daß sämtlicher Wasserstoff entfernt wird, wodurch es keine der bei den üblichen Verfahren sich zeigenden Nachteile aufweist. Es eignen sich deshalb derartige Rohre für alle Zwecke; besonders aber werden sie vorteilhafte Anwendung finden, wo es sich darum handelt, Kupferrohre anzuwenden, die auf hohen Druck beansprucht werden sollen.

Da sich das genannte Verfahren nicht nur auf die elektrolytische Abscheidung des Kupfers beschränkt, so dürfte dasselbe auch bei der Elektrolyse solcher Metalle, die leicht lockere und poröse Niederschläge liefern, mit gleichem Erfolg verwendet werden.

Über Katalyse.

Von G. BREDIG, Heidelberg.

(Eingeg. d. 4/1. 1907.)

I. Zur Abwehr.

Wenn ein auf gewissen Gebieten mit Recht hoch angesehener Chemiker wie Raschig, wiederholt auf anderen, ihm weniger bekannten Pfaden, ohne sich vorher genügend zu instruieren, „den Mund so weit aufmacht“, (die in Anführungszeichen stehenden Ausdrücke stammen von Raschig), daß er ohne hinreichende Gründe einen Grundpfeiler der physikalischen und chemischen Atomistik, wie die Avogadro'sche Regel (vgl. diese Z. 18, 1283, 1298 [1905]) für morsch erklärt, oder daß er einem wissenschaftlich gebildeten Hörer- und Leserkreise, wie dem Verein deutscher Chemiker, in feierlicher Versammlung zumutet, seine nunmehr genügend (diese Z. 19, 1985 u. 2049 [1906]) charakterisierten Spekulationen für die Quintessenz der Arbeit einer Reihe großer „Meister“ (diese Z. 19, 1761 [1906]) tatenreicher Jahrhunderte und des heutigen Standes der atomistischen und katalytischen Forschung zu halten, daß er, wie Raschig (diese Z. 19, 2084—2085 [1906]), den Anspruch macht, „Schlüsse, welche schon viele Fachgenossen, wenn auch meist unbewußt, dunkel und unklar daraus gezogen hatten, klar und in einigermaßen straffer Folgerichtigkeit“ zu ordnen, dann kann man ihn nicht hinter die Immunität einer Festrede¹⁾ verschanzen, und er darf sich nicht beklagen, wenn die Kritik, mit der ich durchaus nicht allein stehe, prüft, was denn nun eigentlich Gediegenes an der Sache ist, auch wenn sie bei vollständig negativem Resultat etwas herb ausfällt. Der Ton der guten alten Zeit (l. c. S. 2086), den Raschig herbeisehnt, ist übrigens gelegentlich doch sehr erheblich schärfer gewesen, wie Raschig sich leicht durch Lektüre seines Gewährsmannes Liebig und anderer in ihren Polemiken gegen sehr verdiente Leute überzeugen kann²⁾. Für Raschigs eigentümliche Vernichtung der Avogadro'schen Regel, zu der ich früher als Zuhörer nicht gerade aus Zustimmung geschwiegen hatte, hat sich bereits von berufener Seite³⁾ die Charakterisierung eingefunden, in seinem Nürnberger „Kartenhäus“ (l. c. S. 2083) aber will der Erbauer trotz meinem und Luthers Abraten wohnen bleiben.

Herr Raschig erwidert den Ton meiner Kritik, der ihm nicht gefällt, zum mindesten nicht mit einem besseren und hat es u. a. für passend gefunden, meine persönliche Stellung als Lehrer (l. c. S. 2083) zu berühren. Er beklagt sich darüber,

¹⁾ Anmerkung: Als Muster einer geistreichen, phantasiervollen, aber stets exakten, atomistischen Festplauderei sei Meister H. Kopp's köstliche Broschüre: „Aus der Molekularwelt“, (Heidelberg 1882) empfohlen, die diese Zierde des Heidelberger „Lehrkörpers“ dem Altmeister Bunsen, als dessen Schüler sich uns Raschig (diese Z. 19, 2085 ([1906]) vorstellt, zu seinem Geburtstage gewidmet hat.

²⁾ Vgl. z. B. Liebig's Ann. 2, 19 (1832); 25, 29 (1838); 33, 308 (1840); 57, 105, 112 (1846).

³⁾ Lunge u. Berl, diese Z. 19, 881 (1906).

daß ich als solcher ihm oder gleichdenkenden Lesern mit meinen Ausführungen nicht das richtige Verständnis habe beibringen können. Wenn jemand aber eine solche Klage gegen einen Lehrer erhebt, so mag der unparteiische Leser auch prüfen, ob denn in diesem Falle die Schuld allein beim „Lehrer“ liegt. Wie man aus meinem Aufsätze leicht ersehen konnte, hatte ich es mich in der Tat (diese Z. 19, 1985 [1906]) einige Mühe kosten lassen, Herrn Raschig auf die vielen wunden Stellen seiner Beweisführung hinzuweisen, und ihm in zahlreichen Zitaten genau die Quellen angegeben, wo er das vermißte, richtige Verständnis bei vorurteilslosem Studium gefunden hätte. Daß er meine Kritik und jene Quellen, die ich doch unmöglich alle wörtlich abdrucken konnte, nicht aufmerksam genug gelesen hat, muß ich aus zahlreichen irrigen Unterstellungen entnehmen, die mir Raschig in seiner allzuschleunigen Entgegnung macht. So versichert er den Leser z. B., nach meinen Angaben habe nur „ein Forscher“ bisher einen Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht feststellen (l. c. S. 2085 unten) können. Tatsächlich habe ich ihm aber (l. c. S. 1987, Fußnote 26) zwei ganz verschiedene Arbeiten voneinander unabhängiger Forscher genannt; ich habe auch nicht behauptet, daß jener Einfluß nicht existiert, sondern Spekulationen darüber als bisher experimentellergebnislos gekennzeichnet.

„Das Stärkste aber ist“ (l. c. S. 2085 oben) Raschigs Entzündung daß ich unserem Leserkreise ein Elementarbeispiel aus „der Elektrizitätslehre“ (das übrigens gar nicht von mir herrührt) gebracht hätte, was jedoch nur geschah, um ihm an Stelle „einer trockenen physikalisch-chemischen Abhandlung“ (l. c. S. 2084 unten) an diesem bekannten Gleichnis den Begriff hintereinander geschalteter **chemischer Widerstände** zu veranschaulichen. Diesen letzteren Begriff scheint Raschig noch immer nicht zu kennen, denn er hat sich, wie aus seiner Entzündung über die vermeintlichen „Anfangsgründe der Elektrizitätslehre“ hervorgeht, noch immer nicht aus den von mir an (l. c. S. 1987, Fußnoten 27 u. 28) jener Stelle deutlich angegebenen Quellen⁴⁾ unterrichtet, und daher hat er das dort klar zutage liegende Tertium comparationis in diesem Gleichnis gar nicht einmal gesehen. Raschig merkt es in seinem Eifer gar nicht einmal, daß er durch meine von ihm verpönte „Logik“ (l. c. S. 2085), ohne es zu wissen und zu wollen, zu meiner Freude in der Tat zu demselben richtigen Schlusse geführt worden ist, auf den ich ihn wirklich gerade durch das Gleichnis bringen wollte: daß nämlich zwei hintereinander geschaltete Stufenreaktionen, wenn nur ihre chemischen Widerstände

in summa kleiner sind als der chemische Widerstand der sogenannten „direkten“ Reaktion tatsächlich (gerade so wie die beiden hintereinander geschalteten kleinen elektrischen Widerstände) eben auch keinen Umweg, sondern wirklich den direkteren Weg für den Energieausgleich bedeuten. Bei etwas längerem Nachdenken und Studium der genannten Quellen wird Raschig also wohl endlich einsehen, daß ich hier als „Lehrer“ mein Gleichnis durchaus richtig angewandt und auch ihn, ohne daß er es freilich merkte, zum richtigen Schlusse gezwungen habe. Ebenso behauptet (l. c. S. 2083) Raschig fälschlich, ich hätte nicht angegeben, wie ich mir den Unterschied der Keimwirkungen bei der Krystallisation von den gewöhnlichen Katalysen denke. Den von mir an der betreffenden Stelle (l. c. S. 1986, Fußnote 15) genannten Aufsatz in den „Ergebnissen der Physiologie“ hat also Raschig, bevor er antwortete, ebenso wenig mit Erfolg gelesen, wie die betreffende Stelle in Ostwalds Vortrag (S. 7), denn aus beiden geht der gesuchte Unterschied klar hervor. Bei Ostwald findet jeder aufmerksame Leser, daß eine überkühlte Schmelze ohne Zusatz des festen Keimes ein in sich stabiles Gebilde ist, während z. B. eine H_2O_2 -Lösung oder Methylacetatlösung sich auch schon ohne Zusatz eines Katalysators, wenn auch viel langsamer, zersetzt. In meiner von Herrn Raschig nicht gelesenen Abhandlung hatte ich gezeigt, daß bei der Keimwirkung die erzeugte Geschwindigkeit unabhängig von der Menge des auslösend zugesetzten Stoffes (in überkühlten Schmelzen) gemacht werden kann, daß bei der gewöhnlichen Katalyse (z. B. Zuckerinversion) dagegen die erzeugte Geschwindigkeit im allgemeinen von der Menge des Katalysators abhängt. Zuzugeben ist allenfalls, daß bei Ostwald⁵⁾ die Abtrennung beider Erscheinungsgruppen für Raschig nicht genügend scharf herausgearbeitet gewesen ist, ebenso wie ich mit meinem Lehrer Ostwald, wenn er wirklich das Gleichnis vom Funken im Pulverfaß in dem von Raschig gemeinten Sinne gebraucht haben sollte, doch durchaus nicht immer absolut übereinstimmen muß, wie mir Raschig merkwürdigerweise (l. c. S. 2084 oben) zumutet. Wenn ich nicht immer unbedingt in verba magistri schwöre, so wird mir dieser, wie ich ihn kenne, das am wenigsten verübeln. Ich vermute aber immerhin, daß Ostwald überhaupt nicht die Temperaturerhöhung und die dadurch bedingte unklare Raschigsche „Formänderung der Moleküle“ durch den Funken, sondern lediglich die Reaktionsbeschleunigung durch einen fremden Zusatz in Parallelen zur Wirkung eines Katalysators setzen wollte.

Es ist natürlich unmöglich, hier die zahlreichen Punkte, welche Raschig mit seiner bekannten staunenswerten Dialektik zu verschieben sucht, alle richtig zu stellen: Als Beispiel führe ich nur an, daß in seiner Entgegnung Raschig

⁴⁾ Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) S. 656. S. auch Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl., II (2), 200; van't Hoff, Vorlesungen I, 181. „Besonders lehrreich ist auch die schöne Darstellung in Ostwalds Leitlinien der Chemie, Leipzig 1906, S. 302, 307, sowie S. 288.“

⁵⁾ Im Gegensatz zu meiner genannten Abhandlung.

jetzt plötzlich (l. c. S. 2084) nicht an „glatt, poliert, glänzend ...“ bei dem Einfluß der Oberfläche gedacht haben will, während er in Nürnberg den Springschen Versuch mit der polierten bzw. geritzten Platinschale ins Treffen (l. c. S. 1763) führte. Wenn er mir unterstellt, ich hätte das Schmelzen des Schwefels bei der Explosion des Schießpulvers gelehrt, so „geht das über meinen Horizont“ (Raschig l. c. S. 2085 unten). Über die vielen Einwände, denen Raschigs hypthesenstrotzende Arbeiten mit ihrem oft sehr problematischem, wenn auch, wie immer, sehr schön vorgegetragenem⁶⁾ Material unterliegen, könnte man Bände schreiben. Die geschichtliche Entwicklung pflegt aber derartige Dinge von selbst auszuscheiden und ich habe daher nicht die Absicht, mich ohne Not weiter damit zu beschäftigen. Den Mund werde ich aber trotz Herrn Raschig stets auf tun, wenn mir die Gefahr der Mythenbildung auf einem auch von mir ein wenig bebauten Gebiete zu drohen scheint, und im Interesse der Wahrheit werde ich es stets ablehnen, das, was mir schwarz erscheint, weiß zu nennen.

II. Die Fragen nach dem Einflusse der „Formänderung der Moleküle“ bei der Katalyse haben einen experimentellen Sinn.

Jetzt muß ich Herrn Raschig eine Überraschung bereiten: Ich bin nämlich (als Schüler nicht allein Ostwalds, sondern auch van't Hoff's (und wohl auch ein wenig aus eigenen Gründen) bis zu einem gewissen Grade Atomist⁷⁾, allerdings nicht in Raschigs Sinne. Ich habe auch in meiner Kritik nirgends die „Ätzlauge des Hohnes“ (l. c. S. 2085) über die Gedankenwelt eines Dalton und Kekulé, wie Raschig mir unterstellt, „mit billigen Scherzen ausgegossen“, denn die Sache war mir viel zu ernst. Dieser Welt verdanken wir ja unsere quantitative Veranschaulichung der Stöchiometrie und die großartige Entwicklung der quantitativen Lehre von der chemischen Isomerie, von den Benzolderivaten und der Strukturchemie überhaupt. In der Gedankenwelt Raschigs aber habe ich nichts auch nur annähernd Ähnliches finden können, obwohl er auf jene Vorbilder sich beruft. Ich habe deshalb ganz bewußt von jener echten Atomistik in meiner Kritik eine Pseudoatomistik unterschieden, welche auch nicht im geringsten, nicht einmal qualitativ, Erscheinungen so voraussagen läßt und quantitativ darstellt, wie es jene echte Atomistik von Anfang an getan hat. Ich muß Raschig noch mehr gestehen: Ich beschäftige mich nämlich selbst seit einigen Jahren bereits mit dem Ein-

flusse der Formänderung der Moleküle auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, aber von dem Prinzip eines De Candolle ausgehend: „daß die Grenze zwischen dem Bekannten und dem Unbekannten niemals so deutlich wahrgenommen wird, wie durch die exakte Beobachtung von Tatsachen“, sei es wie die Natur sie unmittelbar bietet, sei es im künstlich angestellten Experiment“. Freilich gehe ich dabei von anderen Gesichtspunkten aus und mit ganz anderen Methoden vor als Raschig mit seiner Festrede „auf dem Wege des logischen Denkens“, (l. c. S. 2085). Ich bleibe lieber bei der guten alten „trockenen“ Methode, wie wir sie in „rechnenden“ physikalisch-chemischen Abhandlungen mit möglichst viel exaktem experimentellen Inhalt finden.

Ein kleiner Anfang dazu ist bereits gedruckt. So habe ich mit Herrn Weinmayer⁸⁾ experimentell die Frage bearbeitet, wie dünn eine Quecksilberschicht werden muß, bis man ihre katalytische Wirkung nicht mehr merkt. Das allerdings kleinen Einwendungen noch zugängliche, aber im großen ganzen wohl richtige Resultat war in der Tat die sogen. Molekulardimension.

Aber noch von einer anderen Seite war für mich seit langer Zeit vor Raschig das Problem der Formänderung der Moleküle einladend zu experimenteller Forschung: Nach E. Fischer benehmen sich nämlich die Enzyme, diese biologisch so wichtigen Katalysatoren, so, als ob sie von den stereoisomeren rechts- und links-„Formen der Moleküle“ ihres Substrates, z. B. der Zuckerarten, die eine vor der anderen bevorzugen, und E. Fischer, Ostwald⁹⁾ u. a. haben diese Spezifität der Fermente vermutungsweise darauf zurückgeführt, daß die Enzyme selbst asymmetrische Gebilde seien. Dies hat bei mir vor längerer Zeit den Wunsch erregt, solche Fälle künstlich nachzuahmen, indem ich die Wirkung eines bekannten optisch aktiven Katalysators auf die d-Form mit der auf die l-Form eines ebenfalls optisch aktiven Substrates vergleichen, also gewissermaßen jene Spezifität der Fermente an einem einfacheren Falle der Katalyse nachahmen wollte. Hierzu liegt ein kleiner experimenteller Versuch in einer unter meiner Leitung von Herrn R. W. Balcom¹⁰⁾ ausgeführten Dissertation seit einem Jahre gedruckt vor: Die Geschwindigkeit der Zersetzung der optisch-aktiven Camphocarbonsäure in Campher und Kohlendioxyd wird nämlich, wie Balcom festgestellt hat, durch verschiedene Lösungsmittel bei derselben Temperatur ganz verschieden beschleunigt.

⁸⁾ Ann. d. Phys., Boltzmann-Festschrift 1904, 839.

⁹⁾ Über Katalyse, Vortrag, Seite 31, Leipzig 1902.

¹⁰⁾ Dissertation, Heidelberg 1905. Die Arbeit wird demnächst ausführlicher an anderer Stelle erscheinen.

⁶⁾ Vgl. Lunge, diese Z. 17, 1659 (1904).

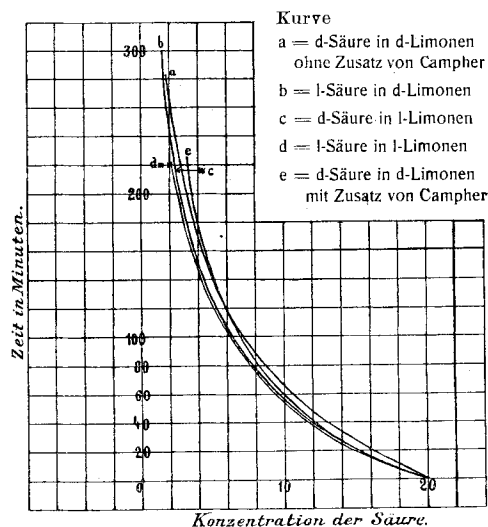
⁷⁾ Zu den Gebieten, welche zu einer geläuterten Molekulartheorie u. Atomistik führen dürften, scheint mir außer den von Luther genannten auch die Krystallographie zu gehören. Vergl. van't Hoff, Vorl. II, 148, sowie die schönen Arbeiten von V. Goldschmidt über Lösungskörper, Neues Jahrb. f. Mineralogie Beilage Bd. 17, 355; 18, 335; H. Baumhauer, Die neuere Entw. d. Kristallographie. Braunschweig 1905.

nigt. Für andere Fälle hatte dies bekanntlich Menschutkin bereits längst (Z. f. phys. Chem. **6**, 41 [1890]) anschaulich festgestellt.¹¹⁾ Man faßt aus solchen Gründen schon lange auch die Wirkung des Lösungsmittels als eine katalytische auf. Es liegt kein Grund vor, warum in einem und demselben optisch inaktiven Lösungsmittel die *d*- und die *l*-Form der obigen Säure verschieden schnell zerfallen sollten, aber einem optisch-aktiven Lösungsmittel gegenüber verlangt bekanntlich die stereochemische Theorie¹²⁾ und auch Landolts Auffassung der Lösungen, daß die *d*-Form des Moleküls obiger Säure sich anders benimmt als die *l*-Form. Wir haben daher bereits lange vor Raschigs Publikation quantitative Versuche gemacht, ob eine „Umstülpung“ des Moleküls (diese Z. **19**, 2086 [1906]), um mit diesem zu reden, d. h., wenn wir die *d*-Form der Säure bei Lösungen in optisch-aktivem Limonen ersetzen durch ihre *l*-Form, ob also diese einfachste „Formänderung des Moleküls“ eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Das Re-

¹¹⁾ Anmerkung: Ich bin mit meinem Kollegen Knoevenagel, Berl. Berichte **36**, 2843 (1903), welchen Raschig anführt, durchaus einverstanden, daß alles in der Chemie unter dem Einflusse der Katalyse steht. Schon der Einfluß des Lösungsmittels ist z. B. ein solcher. Das hatte aber bereits mehrere Jahre vor ihm Ostwald in seinem bekannten Grundriß der allgemeinen Chemie (2. Aufl., Seite 303 u. 515 [1899]); siehe auch Ostwalds Vortrag: Über Katalyse, Leipzig 1902, Seite 14–15) so klar ausgesprochen, daß es jedem Arbeiter auf diesem Gebiete geläufig war. Es ist aber doch wohl nicht ganz gleichgültig, wie auch Knoevenagel zugibt, ob dieser Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit z. B. bei einem fremden Zusatz von 0,0001% kaum merklich ist, oder nur wenige Prozente oder das Millionenfache der ursprünglichen Geschwindigkeit beträgt. Im letzteren Falle dürfen wir also doch sehr wohl aus der Katalyse eine besondere Gruppe von Erscheinungen machen, wie etwa aus der organischen Chemie, aus der Gleichgewichtslehre, der Elektrochemie, obwohl auch diese, natürlich ebenso wie die Kontaktchemie, den allgemeinen chemischen Gesetzen mit unterliegen. Soll man z. B. etwa deshalb eine Lehre von der Strahlung oder von der Elektrizität ablehnen, weil schließlich alles mehr oder weniger strahlt und elektrisch ist? Und ebenso wie die Strahlung oder die Elektrizitätsentwicklung sehr verschiedene Ursachen, z. B. thermische, chemische, mechanische usw., haben kann, so wird es auch bei der Katalyse sein. Die Frage, wo man die Grenze für das Gebiet der Katalyse ziehen solle, halte ich daher aus demselben Grunde für nebensächlich, wie die einer starren Abgrenzung der Lehre von der Strahlung oder Elektrizität von der übrigen Physik. Alle Katalysen nach demselben Schema erklären zu wollen, hat kein einsichtiger Physikochemiker jemals versucht, im Gegenteil bringt die fortschreitende Erkenntnis immer feinere Differenzierungen hervor, und gerade das ist der Vorteil der spezialisierten katalytischen Forschung, die das Allgemeine nicht aus dem Auge läßt und doch nicht in jedem Falle nur ein spezielles anorganisches oder organisches Problem sieht.

¹²⁾ Vgl. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume (1894) Seite 30.

sultat ist leider in diesem Falle ein negatives gewesen, denn wie unser Diagramm (Ordinaten: Konzentration der noch unzersetzten Camphocarbonsäure, Abszissen: Zeit) innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler zeigt, zersetzt sich das *d*- und das *l*-Molekül der Säure in *d*-Limonen als Lösungsmittel mit gleicher Geschwindigkeit und ebenso schnell auch das *d*- und das *l*-Molekül derselben in *l*-Limonen. Ich gebe aber trotzdem die Hoffnung nicht auf, solche Fälle zu finden, wo ein optisch-aktiver Katalysator oder speziell ein optisch-aktives Lösungsmittel die Reaktionsge-



schwindigkeit der *d*-Molekülform des Substrates (ev. unter Zwischenreaktionen und Zwischenverbindungen) anders beeinflußt als die der *l*-Molekülform. Fälle, die diesem Typ schon nahe kommen¹³⁾, sind in neuerer Zeit beobachtet, und ich werde jedem Fachgenossen für entsprechende Hinweise auf solche oder ähnliche, kinetisch meßbare Fälle dankbar sein.

Raschig wird nun glauben, seine Spekulationen seien mit dem oben ausgeführten Gedanken identisch. Er sieht jedenfalls, daß ich nicht, wie er mir zuschreibt, der Ansicht bin, „sowie man von Formänderung der Moleküle spreche, komme man zu unfruchtbaren Spekulationen“. Das „sowie“ stammt von Raschig, nicht von mir; ich behaupte aber, es kommt sehr darauf an, wie man von der Formänderung der Moleküle spricht, und vor allem wie man experimentell an eine solche Frage herangeht, ob man mit exakten, experimentellen, quantitativ kontrollierbaren Methoden die Natur „behorcht“ (wie von Baeyer sagt), was F. Raschig auf physikalisch-chemischem Gebiete merkwürdigerweise „gerechnet“ nennen würde, oder mit den allgemeinen Sentenzen und Scheinerklärungen der „gefühlsmäßigen“ Chemie und Pseudoatomistik. „Den wundervollen Instinkt des Chemikers“, um mit van't Hoff zu reden (Vorlesungen III, 136), und seine Phantasie

¹³⁾ Vgl. die Literatur hierüber bei: W. Meyerhoffer, Gleichgewicht der Stereoisomeren (Leipzig 1906), Seite 63–64.

verehre auch ich, sie dürfen aber nicht als Deckmantel für allerhand Unklarheiten dienen. Da ich durchaus nicht Raschigs Person, sondern nur seine Denkmethode bekämpft habe, so werde ich gewiß einer der ersten sein, der Raschig zujubelt, wenn es ihm gelingen sollte, in der Tat für die Katalyse ein Kekulé, mit dem er sich vergleicht (diese Z. 19, 2086 [1906]), zu werden. Bis dahin aber sollte er nicht den Anspruch erheben, mit Hilfe der von mir charakterisierten Spekulationen „unter Blinden als Einäugiger König“ zu sein, sondern lieber ruhig nach dem Kantschen Rezept arbeiten, „durch sichere Erforschungen die Regeln aufzusuchen, nach welchen gewisse Erscheinungen der Natur vorgehen“.

Nochmals die Elektroanalyse der Metalle.

Von F. FOERSTER.

(Eingeg. d. 29./I. 1906.)

Vor kurzem habe ich dargetan¹⁾, daß für die elektroanalytische Metallabscheidung die Sulfatlösungen die theoretisch am übersichtlichsten sich verhaltenden Elektrolyten bilden, die vielfach vorgeschlagenen Komplexsalze aber sehr leicht Komplikationen hervorrufen, und daß in vielen praktisch gerade sehr wichtigen Fällen der Metallelektroanalyse die Anwendung der letzteren leicht vermieden und die theoretisch einfachsten Verhältnisse mit sicherem Erfolge innegehalten werden können, wenn man sich geeignet gestalteter Kathoden, wie der Winklerschen Drahtnetzektroden, bedient. Diese Ausführungen hat A. Fischer²⁾ einer abfälligen Kritik unterworfen, freilich nicht dadurch, daß er auch nur versucht hätte, den Kern meiner Ausführungen zu widerlegen, sondern nur, indem er, neben Angriffen auf einzelne Punkte meiner Darlegungen, darzutun sucht, daß die Komplexsalze in gewissen Fällen auch Vorteile böten, eine Auffassung, der ich freilich gar nicht entgegengetreten bin. Da bei den der Sache Fernstehenden die von A. Fischer gegen meine Arbeit gerichteten Bemängelungen an der Triftigkeit meiner Ausführungen Bedenken erwecken könnten, will ich wenigstens den Hauptpunkten der Kritik Fischers etwas näher treten.

Wenn er enttäuscht war, daß die meinen eingehenden theoretischen Darlegungen folgende Beschreibung von Einzelverfahren sich nur auf wenige Metalle beschränkte, so liegt das nur an seiner von mir nicht veranlaßten irrigen Erwartung, als hätte ich allerlei der verschiedensten Möglichkeiten der Metallanalyse in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen wollen, während mir nur daran lag, in einigen, freilich in der praktischen Elektroanalyse zumeist benutzten Fällen die tatsächliche Anwendbarkeit meiner Überlegungen darzutun. Wenn ich dabei die Sulfatlösungen als die einfachsten Verhältnisse bietenden Elektrolyte vor-

schlug, so habe ich nirgends beansprucht, damit etwas ganz Neues gefunden zu haben, und A. Fischer hätte es sich wahrlich ersparen können, mich darüber zu belehren, daß die Sulfatlösungen für die Elektroanalyse die zuerst angewandten Elektrolyte waren; ist es doch der Kernpunkt meiner Ausführungen, daß man aus der Elektroanalyse alle durch die Einführung der Komplexsalze später hineingebrachten Komplikationen überall da entfernen soll, wo sie nicht nötig sind. Die Fälle, für welche das zutrifft, sind gerade solche von ausgedehnter praktischer Bedeutung; auf sie habe ich aufmerksam gemacht.

A. Fischer bemängelt auch meine Empfehlungen der Sulfatlösungen überhaupt. Er sagt: „Wenn nun die Fällung des Cadmiums aus relativ stark schwefelsaurer Lösung, dank der günstigen Beeinflussung durch die hohe Überspannung des Wasserstoffes an diesem Metall so glatt gelingt, braucht man daraus nicht notwendig zu folgern, daß man nun prinzipiell alle Metallfällungen aus dieser Lösung vornehmen müsse, bzw. ausführen könne. Dies verlangt jedoch J. Foerster, ohne jedoch darauf hinzuweisen, daß diese Forderung mit den chemischen Eigentümlichkeiten vieler für die Elektroanalyse wichtigen Metalle unvereinbar ist. Hierher gehören Quecksilber, Blei und Wismut, Zinn und Antimon, Silber und Gold, Eisen und Mangan“.

Ohne in eine nähere Erörterung der behaupteten Wichtigkeit von Gold und Silber, Eisen und Mangan für die Elektroanalyse einzutreten, führe ich hier zwei Sätze an, welche sich in Sperrdruck in meinem Aufsatz finden, von denen ich jetzt nur einige Worte besonders hervorhebe. Ich sagte einerseits: „Die praktisch für quantitative Fällung auf der Kathode meist in Frage kommenden Metalle: Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink können also der Theorie nach aus einer leicht herstellbaren Lösung eines ihrer einfachen Salze — mit Ausnahme des aus salzsaurer Lösung zu fällenden Quecksilbers — stets aus ihrer Sulfatlösung — quantitativ durch Elektrolyse abgeschieden werden, wenn man nur die H⁺-Konzentration in der Lösung der Natur des zu bestimmenden Metalles anpaßt“. Und später sage ich: „daß man die sauren oder alkalischen Lösungen der Sulfate als Elektrolyte für die Elektroanalyse möglichst bevorzugen solle“. A. Fischer hätte also obige Sätze besser vermieden.

Wenn er ferner meiner Empfehlung der Kupferfällung aus Sulfatlösung unter anderem entgegenhält, daß größere Mengen Blei vom Kupfer durch Elektrolyse nur in salpetersaurer Lösung zu trennen sind, so frage ich, ob man deshalb auch überall da, wo sehr kleine Bleimengen anwesend sind (wie bei der meisten Messungen), oder dieses Metall ganz abwesend ist, die durch die Benutzung der Salpetersäure gegebenen, von Herrn Fischer auch gar nicht in Abrede gestellten Unbequemlichkeiten und Unübersichtlichkeiten in Kauf nehmen solle. Man war eben bisher vielfach der Meinung, daß die Anwendung salpetersaurer Lösung durch die Natur der elektrolytischen Kupferfällung erfordert werde. Dem bin ich entgegengetreten.

Was soll man aber dazu sagen, wenn A.

¹⁾ Diese Zeitschr. 19, Heft 44 u. 45 (1906).

²⁾ Diese Zeitschr. 20, Heft 4 (1907).