

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 49.

6. Dezember 1907.

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

sowie in deren Filialen: Bremen, Obernstr. 16. Breslau, Schweinitz zerstr. 11. Chemnitz Sa., Marktäfchen 3 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, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). Nürnberg, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. Straßburg i. E., Gießhausgasse 18^o. Stuttgart, Königstr. 11, I. Wien I, Graben 28. Würzburg, Franziskanergasse 5^o. Zürich, Bahnhofstr. 9.

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:

W. Ostwald: Über Katalysatoren 2113.

O. Mezger: Über alkoholfreie Getränke 2116.

Bericht der österreichischen Gewerbeinspektoren über ihre Amtstätigkeit im Jahre 1906 2121.

H. Nissenson: Erwiderung auf den Vortrag von Herrn Deckers 2122.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 2122.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Vereinigte Staaten von Amerika; — Amerika 2144; — Der Außenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika i. J. 1906/07 2145; — Neu-York; — Cuba; — Britisch-Guyana; — Columbien; — Japan: Errichtung eines Monopolamtes; — Korea; — China; — Neuseeland: Prämien für die Erzeugung von Kupfer und Quecksilber; — Zanzibar; — Lourenço Marques; — England; — Mineraliengewinnung Englands 2146; — London; — Stockholm; — Niederlande: Besteuerung der Essigbereitung aus wasserhaltigem Calciumacetat; — Amsterdam; — Rußland: Zollfreiheit Wiedereinfuhr von Verpackungsgegenständen für verschiedene chemische Waren; — Verfahren bei der Einfuhr von Schwefelfelkes; — Graphitfabrikation in Rußland; — Russisches Kupferkartell; — Bulgarien; — Kreta: Zollfreiheit für chemische Düngemittel und tierischen Guano; — Wien: Darstellung von 3 g Radiumverbindungen 2147; — Tustanowice; — Arbeitsmarkt im Monat Oktober 1907; — Essen; — Berlin; — Brennstoffvergützungssatz; — Zentrale für Spiritusverwertung 2149; — Darmstadt; — Kleve; — Ludwigshafen a. Rh.; — Straßburg; — Handelsnotizen 2150; — Dividenden; — Dividendenschätzungen; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Deutsches Museum für Naturwissenschaft und Technik; — K. K. Landwirtschaftsgesellschaft 2151; — 10jähriges Jubiläum des Vereins österreichischer Chemiker; — Chemical Society zu London 2152; — 2. italienischer Kongreß für angewandte Chemie; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Eingelaufene Bücher 2153; — Bücherbesprechungen 2154; — Patentlisten 2157.

Über Katalysatoren¹⁾.

Von WILHELM OSTWALD.

Die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene chemische Vorgänge verlaufen, ist von Fall zu Fall sehr verschieden und kann sich zwischen den äußersten Grenzen der Meßbarkeit bewegen. Es gibt mit anderen Worten chemische Vorgänge, die so schnell, und andererseits solche, die so langsam verlaufen, daß wir die Zeitspanne ihres Verlaufes überhaupt nicht feststellen können. Hierbei sind zwei verschiedene Dinge zu unterscheiden. Wenn wir dadurch, daß wir zwei verschiedene Stoffe, z. B. zwei Flüssigkeiten, in Berührung bringen, einen chemischen Vorgang zwischen ihnen verlaufen lassen, so wird dieser Vorgang zunächst nur dort stattfinden können, wo die verschiedenen Stoffe zur Berührung kommen, nämlich an den Flächen, wo der Stoff A an den Stoff B grenzt. Hierdurch bildet sich alsbald eine Schicht des Produktes zwischen beiden Massen aus, die erst beseitigt oder überschritten werden muß, damit der Vorgang sich fortsetzen kann. Dies geschieht durch Diffusion und Konvektion. Erstere besteht darin, daß alle Stoffe einer zusammenhängenden Phase das Bestreben haben, sich gleichmäßig innerhalb dieser Phase zu verteilen. Sowie eine

Ungleichmäßigkeit vorhanden ist, setzen die Stoffe sich selbsttätig in Bewegung, um die Gleichförmigkeit herzustellen. Diese Vorgänge erfolgen schnell nur über sehr kurze Strecken; so wie es sich auch nur um einige Millimeter handelt, sind sehr erhebliche Zeiten erforderlich. Hier tritt nun die Konvektion oder mechanische Vermengung ein. Durch Umrühren, Schlagen, Quirlen und ähnliche Bewegungen werden die Berührungsflächen der verschiedenen Stoffe beständig vergrößert und nach anderen, bisher unbeteiligten Gebieten der Flüssigkeiten gelegt, so daß vermöge der Wirkung der Diffusion nur noch sehr kurze Wege zurückzulegen sind. Auf solche Weise können die mechanischen Verzögerungen eines chemischen Vorganges weitgehend verhindert werden.

Diese Dinge sind zwar praktisch sehr wesentlich, sie haben aber noch nichts unmittelbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit im chemischen Sinne zu tun. Diese macht sich darin geltend, daß man in vielen Fällen diese mechanische Ausgleichung verschiedener Stoffe ausführen kann, bevor noch ein meßbarer oder erheblicher Anteil dieser Stoffe in chemische Wechselwirkung getreten ist. In der entstandenen gleichteiligen Lösung geht dann langsam der chemische Vorgang vor sich, den man durch die entsprechende Änderung der Eigenschaften der Lösung verfolgen kann. Hier ist es, wo sich schnelle und langsame Vorgänge kenntlich machen; es gibt einerseits so schnelle, daß nach Herstellung der

¹⁾ Ein Kapitel aus dem soeben erschienenen Werk: „Prinzipien der Chemie“, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1907.

Gleichförmigkeit auch der Vorgang schon abgelaufen ist, und man nur die Eigenschaften des entstandenen Produktes untersuchen kann, und andererseits gibt es so langsame, daß man nach Herstellung der Gleichförmigkeit noch bequem die Eigenschaften der unveränderten Ausgangslösung bestimmen kann, bevor der eintretende chemische Vorgang auf diese seinen verändernden Einfluß ausgeübt hat. Allerdings wird man theoretisch annehmen müssen, daß auch im letzteren Falle bereits ein Teil der Stoffe die Umwandlung erfahren hat. Was behauptet wird, ist, daß dieser Teil unter Umständen unmeßbar gering ist. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man nach kurzer Frist die Messung wiederholt und nachsieht, ob man dasselbe Ergebnis erhält.

Von welchen Faktoren in einem gegebenen Falle die Geschwindigkeit abhängt, ist noch in weitem Maße unbekannt. Zunächst hat die Temperatur einen sehr großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, in solchem Sinne, daß die Geschwindigkeit sehr schnell mit steigender Temperatur zunehmen pflegt. Von allen Dingen, die sich mit der Temperatur verändern, zeigt die chemische Reaktionsgeschwindigkeit die größte Veränderlichkeit, denn in runder Zahl verdoppelt sich ihr Wert innerhalb zehn Grad²⁾. Eine der stärksten Temperaturveränderlichkeiten, die außerdem bekannt ist, die innere Reibung von Flüssigkeiten, hat rund einen Wert von 2% für den Grad, verdoppelt sich also erst innerhalb 50°. Da bei der Reaktionsgeschwindigkeit die Zunahme nach Art einer Exponentenfunktion der Temperatur erfolgt, so daß 20° den vierfachen, 30° den achtfachen Wert usw. bedingen, so sieht man, daß die mäßige Temperaturerhöhung von 100° die Reaktionsgeschwindigkeit auf ihren mehr als tausendfachen Wert steigert.

Die gleiche Zugänglichkeit für Beeinflussungen zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit anderen Faktoren gegenüber. Schon die Änderung des Lösungsmittels, innerhalb dessen gegebene Stoffe unter gleichen Bedingungen von Konzentration und Temperatur reagieren, kann die Geschwindigkeit innerhalb der weitesten Grenzen ändern, derart, daß dieselben Stoffe je nach dem Mittel, in dem sie gelöst sind, stürmisch reagieren oder praktisch indifferent erscheinen, d. h. auch nach Stunden und Tagen keine Veränderung zeigen. Auch hier ist nur wenig Bestimmtes bekannt, wenn man auch in großen Zügen angeben kann, daß die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel schnellere Reaktionen bewirken, als die sauerstoffreichen.

Endlich gibt es zahlreiche Stoffe, deren Zusatz bereits bei sehr geringen Mengen die Geschwindigkeit einer gegebenen Reaktion ändert. In der Mehrzahl der Fälle beteiligen sich diese Stoffe insofern nicht an dem chemischen Vorgange, als man sie während desselben und nach seinem Ablaufe in praktisch unveränderter Menge in dem Reaktionsgebiete wiederfindet. Dies schließt allerdings nicht aus, daß sie sich an der Reaktion beteiligen, sondern erfordert nur die Annahme, daß die Beteiligung vorübergehend ist, d. h. daß diese Stoffe, falls sie

mit irgend welchen vorhandenen Substanzen reagiert haben, sich aus den Reaktionsprodukten wieder in unverändertem Zustande frei machen. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß sie zwar Bestandteile von Zwischenprodukten der Reaktion bilden, daß aber diese Zwischenprodukte bei weiterem Verlaufe der Reaktion wieder zerstört werden, wobei jene Stoffe wieder in Freiheit gelangen.

Die Wirkung solcher Stoffe, welche Katalysatoren genannt werden, zeigt dieselbe ungemein große Mannigfaltigkeit in quantitativer Beziehung, die wir an den Reaktionsgeschwindigkeiten bereits allgemein beobachtet haben. In diesem Gebiete haben unter Umständen die kleinsten Stoffmengen noch sehr erhebliche Wirkungen, so daß von allen Mitteln, sehr kleine Mengen nachzuweisen, die katalytischen weitaus die empfindlichsten sind. Wo, mit anderen Worten, alle anderen Hilfsmittel des Nachweises bestimmter Stoffe längst versagt haben, und ein gegebenes Objekt völlig frei von ihnen erscheint, ermöglicht die katalytische Wirkung, die von diesem Objekt ausgeht, die stoffliche Anwesenheit jenes Katalysators nachzuweisen. Die größte Verdünnung, in welcher auf solche Weise noch ein bestimmtes Element nachgewiesen wurde, betrug etwa ein Mol. in einer Milliarde Liter.

Bei weitem in den meisten Fällen ist die katalytische Wirkung eine Beschleunigung des vorliegenden Vorganges oder eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ob es unmittelbar verzögernde Katalysatoren gibt, oder ob die tatsächlich beobachteten Verzögerungen von Reaktionen durch kleine Mengen anwesender Fremdstoffe jedesmal auf sekundäre Wirkungen (Lahmlegung anwesender beschleunigender Katalysatoren) zurückzuführen sind, ist noch nicht endgültig entschieden. Doch sind jedenfalls verzögernde Katalysatoren verhältnismäßig seltener beobachtet worden als beschleunigende, deren es eine sehr große Anzahl gibt.

Die Katalysatoren sind mehr oder weniger spezifisch, d. h. jede besondere Reaktion verhält sich individuell gegenüber fremden Stoffen, die ihre Geschwindigkeit beeinflussen. Allerdings gibt es einige Stoffe, welche viele verschiedene Reaktionen katalysieren, aber ihre Wirkung läßt sich nicht etwa auf zwei Faktoren zurückführen, von denen der eine nur vom Katalysator, der andere von der Reaktion abhinge, sondern es sind Einflüsse maßgebend, welche von Fall zu Fall verschieden, und deren etwaige Zusammenhänge mit anderen Eigenschaften oder Beziehungen noch nicht erkannt worden sind.

Das Vorwiegen der beschleunigenden Katalysatoren steht mit der Tatsache im Zusammenhang, daß sehr reine Stoffe häufig äußerst langsam reagieren. Da, wie erwähnt, die wirksamen Mengen katalytischer Stoffe oft weit geringer sind, als sie sich durch andere Hilfsmittel nachweisen lassen, so könnte man eine Behauptung des Inhaltes, daß reine Stoffe aufeinander überhaupt nicht mit meßbarer Geschwindigkeit reagieren, und daß alle tatsächlich verlaufenden Reaktionen durch die Anwesenheit minimaler Mengen katalytisch wirksamer Fremdstoffe verursacht würden, nicht allgemein widerlegen, wenn sie sich allerdings auch aus demselben Grunde nicht allgemein beweisen läßt. Wohl aber

2) Vergleichbar ist die Änderung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit mit der Temperatur.

darf man allgemein schließen, daß in solchen Fällen, wo unter scheinbar gleichen Umständen die Geschwindigkeit einer gewissen Reaktion verschieden gefunden wird, ein noch unbekannter Katalysator tätig ist, dessen Konzentration oder sonstige Beschaffenheit die Verschiedenheit der als gleich angesenen Bedingungen ausmacht.

Ideale Katalysatoren.

Für die allgemeine Theorie ist die Existenz der Katalysatoren ein wichtiges Hilfsmittel zur idealisierenden Vereinfachung der tatsächlichen Vorgänge. Alle Wissenschaften bedienen sich derartiger Idealisierungen. Während in der Mechanik absolut starre Körper, absolut bewegliche Flüssigkeiten usw. eine grundlegende Rolle spielen, benutzen wir in den anderen Teilen der Physik absolut vollkommene Gase, die genau der Gasgleichung gehorchen, absolut vollkommene Isolatoren für Wärme oder Elektrizität, absolut schwarze Körper, absolute Spiegel u. dgl. Alle derartigen Dinge existieren tatsächlich nicht; ihre Annahme ist also eine bewußte Abweichung von den wirklichen Verhältnissen. Sie haben aber die Beschaffenheit, daß sie Grenzfälle darstellen, denen sich die wirklichen Dinge mehr oder weniger annähern lassen, und die durch die Einfachheit der Voraussetzungen eine einfache rechnerische Behandlung gestatten. Das Ergebnis der Rechnung ist allerdings demgemäß nie genau richtig; hat man aber jene idealen Fälle so gewählt, daß das Ergebnis sich der Richtigkeit in dem Maße annähert, als die tatsächlichen Bedingungen sich den gemachten Voraussetzungen annähern, so hat man die Möglichkeit einer entsprechenden Vorausbestimmung der wirklichen Verhältnisse. Außerdem hat man den Vorteil, daß man die Seiten der wirklichen Erscheinung kennen lernt, durch deren passende Änderung man sich denn idealen Grenzfalle am besten annähern kann. Beispielsweise ergibt die Formel für das ideale Pendel gleichzeitig, in welchem Sinne man ein wirkliches Pendel ausführen muß, um die wichtigste Eigenschaft des idealen, die gleiche Dauer der Schwingungen, möglichst nahe zu erreichen.

In solchem Sinne gewähren die Katalysatoren ein theoretisches Mittel, um ideale chemische Zustände herzustellen. Denkt man sich einem langsam reagierenden Gebilde einen unbegrenzt wirkenden Beschleuniger zugesetzt, so wird dieses Gebilde zeitfrei, d. h. es kann nur Gleichgewichtszustände aufweisen. Alle die vorangegangenen Untersuchungen können nachträglich so idealisiert gedacht werden, als wenn die betrachteten chemischen Vorgänge sämtlich unter dem Einflusse solcher idealer Beschleuniger gestanden hätten, denn wir sind durchgängig von der Annahme ausgegangen, daß ein vollständiges Gleichgewicht überall erreicht worden sei. Umgekehrt kann man durch die Annahme idealer Verzögerer (oder durch die gleichwertige Annahme, daß ohne Beschleuniger keine Reaktion verlaufen könne, und daß Beschleuniger nicht anwesend seien) jedes in chemischer Umwandlung begriffene Gebilde in seinem Zustand fixiert denken und die darin vorhandenen Stoffe als keine weitere Einwirkung aufeinander ausübend

ansehen. Mit den vorher angeführten physischen Idealen teilt auch dieses die Eigenschaft, daß es in aller Strenge nie verwirklicht ist, aber auch die andere, daß es sehr weitgehende Vereinfachungen der Betrachtungen gestattet, deren Ergebnisse ihrerseits mehr oder weniger weitgehend der Wirklichkeit sich annähern lassen.

Die Frage muß hier wie bei allen derartigen Idealisierungen gestellt werden, ob nicht durch die gemachten Annahmen reelle Gesetzmäßigkeiten verletzt werden, wo dann die entsprechenden Ergebnisse nicht Grenzwerte, sondern tatsächlich fehlerhafte Werte darstellen würden. Wiewohl es im allgemeinen nicht ausführbar ist, eine solche Frage erschöpfend zu beantworten, so kann doch festgestellt werden, ob ein Widerspruch mit den allgemeinsten aller Gesetzen, den Gesetzen der Energetik, vorhanden ist. Dies darf verneint werden, Die Annahme idealer Katalysatoren setzt voraus, daß die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge ohne proportionalen Energieaufwand zwischen Null und Unendlich verändert werden kann. Die physische Tatsache der Existenz wirklicher Katalysatoren, welche eine derartige Veränderung zwar nicht zwischen unendlichen, aber doch zwischen sehr weiten endlichen Grenzen gestatten, beweist bereits, daß sehr große endliche Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Energieaufwand hervorgerufen werden können, so daß der Übergang auf die idealen Katalysatoren allerdings gerechtfertigt ist. Aus energetischen Gründen ist nämlich nur der Endzustand des Gebildes bestimmt, wenn seine Bedingungen gegeben sind, nicht aber ist die Zeit bestimmt, innerhalb deren dieser Endzustand erreicht werden muß. Auf diese haben ähnlich wie bei mechanischen, elektrischen, thermischen und anderen Gebilden noch mannigfache andere Faktoren Einfluß, welche nicht eindeutig durch die beiden Hauptsätze der Energetik bestimmt sind und daher noch eine entsprechende Anzahl von Freiheiten bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen.

Durch diese Mannigfaltigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten, die zwischen Null und Unendlich variieren kann, entsteht nun auch für die chemischen Gebilde eine viel größere Mannigfaltigkeit, als unsere bisherigen Betrachtungen voraussehen ließen. Zustände, die an sich durchaus keine Gleichgewichtszustände sind, sich aber mit verschwindend kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ändern, können uns aus diesem Grunde als Gleichgewichtszustände erscheinen. Dies bewirkt, daß Stoffe oder Lösungen sich unserer Beobachtung darbieten und Berücksichtigung verlangen, welche uns ganz unbekannt bleiben würden, wenn etwa durch einen besonderen Zufall alle irdischen chemischen Vorgänge sich mit einer unbegrenzt großen Geschwindigkeit (bezogen auf unsere menschlichen Beobachtungshilfsmittel) vollenden würden. Die neuen Probleme, insbesondere das der Isomerie und Konstitution, welche durch diesen Umstand hervorgerufen werden, sollen später grundsätzlich erörtert werden.