

Ofen erzeugen. Von dem jetzigen Tiegelstahlverfahren sind keine Selbstkosten bekannt, man kann aber folgende Überschlagsrechnung anstellen: 1 T. Tiegelstahl braucht zur Erhitzung 1200 kg Kohle (= 12 M) und 35–40 Tiegel (ca. 5 M), die nur 3–5 Schmelzungen halten; die Unkosten für Schmelzung und Tiegel betragen also für die Tonne Tiegelstahl 50–70 M. Aus dem Gysingeofen lassen sich Abstiche von 1 T. Metall entnehmen. Die Unkosten für Reparatur und Mauerung werden mit 8,50 M angegeben, so daß hier die Kosten für Ofen und Schmelzung auf rund 28 M kommen. In diesem Falle arbeitet der elektrische Ofen wesentlich billiger. Die elektrothermische Eisenraffination kann demnach auch bei uns sehr wohl mit dem kostspieligen Tiegelgußverfahren in Wettbewerb treten.

Bei uns wird also der Hochofen nach wie vor die Reduktion der Erze weiter besorgen, und die gewöhnlichen Stahlsorten werden auch weiter im Martinofen oder Bessemerkonverter hergestellt werden. Nur für feine Spezialstahlsorten kann der elektrische Ofen auch bei uns ökonomisch Verwendung finden.

## Die Katalyse und ihre Anwendung in der Technik.

Von F. HASSLER, Hamburg.

(Vortrag, gehalten am 1. Juni 1904 im Hamburger Bezirksverein Deutscher Chemiker.)

Der Begriff die Katalyse ist geschaffen worden von Berzelius. Im Anfange des vorigen Jahrhunderts wurden verschiedene Reaktionen aufgefunden, die darin übereinstimmten, daß zu ihrem Ablauf die Gegenwart eines Stoffes nötig ist, der selbst nicht verändert wird. Es waren dies namentlich: die von Kirchhoff 1811 entdeckte Umwandlung von Stärke in Dextrin und Stärkezucker durch Kochen mit verdünnten Säuren; die von Thenard 1818 gefundene Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Platin und andere Körper; die von Davy gefundene Beschleunigung der Verbrennung von Gasen durch Platin; die von Mitscherlich 1835 genauer untersuchte Bildung des Äthers aus Alkohol und Schwefelsäure. Alle diese Reaktionen wurden von Berzelius als katalytische Erscheinungen zusammengefaßt. Er sagt (1836): „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.“ — Berzelius hat ausdrücklich betont, daß hierdurch nichts erklärt, sondern nur zusammengehörige

Erscheinungen unter einem Begriff zusammengefaßt werden sollten, und hat vor der Gefahr gewarnt, die darin liegt, daß man Erscheinungen zu erklären versucht, ehe man sie genau kennt. Trotzdem wurde ihm sehr bald zum Vorwurf gemacht, daß der Begriff der Katalyse nichts erkläre, und man versuchte in verschiedenster Weise, durch Atomschwingungen usw. die Erscheinungen mechanistisch zu deuten. Alle diese Erklärungen haben zu einem Erfolge nicht geführt und konnten es auch nicht bei den damaligen Kenntnissen von den Gesetzen des Reaktionsverlaufs. Das einzige Resultat dieser Versuche war, daß das ganze Gebiet der Katalyse etwas in Verfall kam, so daß es bis in die neueste Zeit fast völlig vernachlässigt wurde.

Bei der Untersuchung chemischer Reaktionen hatte man sich bisher fast ausschließlich darauf beschränkt, festzustellen, welche Produkte bei einer Reaktion gebildet werden. Auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion und auf die Faktoren, die für den Verlauf bestimmend sind, war man nicht eingegangen. Nach dem Vorgange von Wilhelmy (1850) begann man, die Geschwindigkeit von Umsetzungen zu messen, und suchte die Faktoren zu ermitteln, von denen die Geschwindigkeit abhängt. Die Arbeiten von Guldberg und Waage, von van't Hoff und von Ostwald brachten uns dann einen klaren Einblick in die Gesetze, die den Verlauf der Reaktionen beherrschen.

Jetzt erst war es möglich, den Begriff der Katalyse scharf zu definieren. Das geschah durch Ostwald (1894). Er sagt: „Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.“ Natürlich ist dies ebenso wie bei Berzelius keine „Erklärung“, sondern eine Definition der Katalyse. Von der Berzeliuschen unterscheidet sich diese Definition vor allem dadurch, daß sie die katalytischen Erscheinungen einer quantitativen experimentellen Untersuchung zugänglich macht. Ein zweiter Unterschied liegt darin, daß nach Berzelius der Katalysator die Reaktion erst ermöglicht, während nach Ostwald der Katalysator die Reaktion, die auch ohne ihn stattfinden würde, nur beschleunigt.

Eine chemische Umsetzung kann sich vollziehen, wenn die durch die Reaktion erzeugten Stoffe einen geringeren Gehalt an freier, arbeitsfähiger Energie haben als die Ausgangsstoffe. Die Lehren der Energetik führen zu der Auffassung, daß die Reaktion sich unter diesen Umständen nicht nur vollziehen kann, sondern auch vollziehen muß. Das heißt, jede Reaktion, die möglich ist, findet auch tatsächlich statt. Nur über die Zeit, die notwendig ist, damit sich eine bestimmte Menge umgesetzt, gibt uns die Energetik keine Auskunft. Ob sich 1% der Ausgangskörper in 1 Minute oder in 1 Jahr umwandelt, das läßt sich nur experimentell entscheiden. Die Energetik zeigt nur, daß die Geschwindigkeit einer überhaupt möglichen Reaktion nicht absolut gleich Null sein kann.

Der Katalysator wirkt nun so, als ob das Zeitmaß der Reaktion verändert wäre. Alle Ge-

setze über den Verlauf der Reaktion bleiben bestehen, nur der Faktor, der das Zeitmaß bestimmt, erhält eine andere Größe.

Ein genaueres Studium der Reaktionsgeschwindigkeit hat gezeigt, daß katalytische Reaktionen keineswegs, wie man früher glaubte, seltene Ausnahmefälle vorstellen. Im Gegenteil hat man bei außerordentlich vielen Prozessen katalytische Beschleunigungen vorgefunden.

Zu den merkwürdigsten Fällen zählt wohl die katalytische Wirkung des Wassers. Von Baker und Dixon ist gefunden worden, daß sehr viele Reaktionen nicht vor sich gehen, wenn die Stoffe vollkommen trocken sind. So wird ganz trockenes Knallgas durch den elektrischen Funken nicht zur Explosion gebracht. Phosphor läßt sich in trockenem Sauerstoff destillieren, ohne sich zu entzünden. Brennendes Kalium, in trockenem Sauerstoff gebracht, erlischt. Vollständig trockenes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verdampft beim Erhitzen, ohne sich in  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  zu spalten. Der Dampf hat das normale Molekulargewicht. Umgekehrt vereinigen sich trockenes  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  nicht. In allen diesen Fällen tritt sofort Reaktion ein, wenn man eine Spur Wasserdampf hinzufügt.

Viele Reaktionen verlaufen nicht vollständig, sondern führen zu einem Gleichgewicht zwischen Ausgangskörpern und Endprodukten. Durch einen hinzugefügten Katalysator wird nur die Geschwindigkeit geändert, mit der dies Gleichgewicht erreicht wird, nicht das Gleichgewicht selbst. Werden ohne Katalysator nur 50% der Ausgangskörper umgewandelt, so erzielt man mit Katalysator auch nur 50%, jedoch in kürzerer Zeit. — Man kann das Gleichgewicht auffassen als einen Zustand, in dem einer fortwährenden Bildung der Reaktionsprodukte die Wage gehalten wird durch eine gleich große Rückbildung der Ausgangskörper. Wird nun die Bildung eines Körpers durch einen Katalysator beschleunigt, so muß auch die entgegengesetzte Reaktion durch denselben Katalysator in gleichem Verhältnis beschleunigt werden, denn sonst würde das Gleichgewicht geändert. Derselbe Katalysator, der die Bildung eines Körpers beschleunigt, beschleunigt also auch seinen Zerfall. In welcher Richtung die Reaktion eintritt, das ist abhängig von den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe. — Ein Beispiel hierfür bietet die Bildung von Essigester aus Alkohol und Essigsäure. Die Reaktion verläuft nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht zwischen Alkohol und Essigsäure auf der einen, Essigester und Wasser auf der anderen Seite. Mineralsäuren beschleunigen die Reaktion, lassen das Gleichgewicht aber unverändert. Zu demselben Gleichgewicht gelangt man, wenn man vom Essigester ausgeht. Auch diese Reaktion, Spaltung des Esters in Alkohol und Essigsäure, wird durch Mineralsäure beschleunigt, ohne daß das Gleichgewicht sich ändert.

Charakteristisch für katalytische Reaktionen ist, daß die Menge des Katalysators in keinem stöchiometrischen Verhältnisse steht zu der Menge der reagierenden Stoffe. Vielfach ist seine Menge ganz außerordentlich klein.

Die Beschleunigung der Reaktion wächst

mit der Menge des Katalysators, doch nicht proportional dieser Menge, sondern in der Regel rascher. Die genaueren Beziehungen sind noch nicht erforscht. — Läßt man verschiedene Katalysatoren gleichzeitig auf dieselbe Reaktion wirken, so ist die erzielte Beschleunigung in der Regel viel größer als die Summe der Einzelbeschleunigungen.

Man kann unter den Katalysatoren solche unterscheiden, die in vielen verschiedenen Prozessen beschleunigend wirken, und andere, denen nur eine bestimmte spezifische Reaktion zukommt. In der ersten Art wirkt z. B. das Platin. Es begünstigt Oxydationsvorgänge, zersetzt das  $\text{H}_2\text{O}_2$  und fördert noch viele andere Reaktionen. Ferner gehören hierher die Wasserstoffionen, deren Wirkung äußerst vielseitig ist. Zu der zweiten Art zählen die meisten Fermente. Diese haben meist nur eine ganz bestimmte Wirkungsweise.

Schon vor langer Zeit wurde von Schönbein u. a. die Beobachtung gemacht, daß viele Katalysatoren durch mancherlei Zusätze ihre Wirksamkeit verlieren. Besonders häufig hat man das an Platin und an den Fermenten beobachtet. Wenn der Katalysator mit der zugefügten Substanz eine Verbindung eingeht, die katalytisch unwirksam ist, so hat diese Erscheinung natürlich nichts Befremdendes. Vielfach ist aber die Annahme einer solchen Verbindung sehr gezwungen.

In neuester Zeit sind diese Verhältnisse besonders von Bredig untersucht worden bei der Katalyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Platin. — Quantitative Untersuchungen über feste Katalysatoren, wie Platin, sind dadurch sehr erschwert, daß man diese Stoffe nicht genau dosieren kann. Die Wirksamkeit hängt in außerordentlich hohem Maße von der Feinheit der Verteilung, von der Art und Größe der Oberfläche ab. Es ist deshalb nicht möglich, einen festen Katalysator so herzustellen, daß gleiche Mengen von ihm ganz gleiche Wirkung haben. Quantitative Messungen wurden erst ermöglicht durch die von Bredig hergestellten kolloidalen Metallösungen. Diese Lösungen werden dargestellt, indem man zwischen zwei Metallelektroden unter Wasser den elektrischen Lichtbogen erzeugt. Hierbei wird ein Teil des Metalles zerstäubt und bleibt in der Flüssigkeit kolloidal gelöst. Diese kolloidalen Metallösungen sind tief dunkel gefärbt, sie sind ziemlich beständig, solange sie vor Verunreinigung geschützt werden. Durch Zusatz von Elektrolyten irgendwelcher Art, Salze, Säuren, Basen, wird das Metall jedoch bald abgeschieden. Diese kolloidalen Lösungen sind keine eigentlichen Lösungen, sondern sind aufzufassen als äußerst feine Suspensionen des Metalles in Wasser. Sie bestehen also aus zwei Phasen, Metall (fest) und Wasser (flüssig), die gegeneinander eine ungeheuer große Oberfläche entwickelt haben. — Von Bredig wurde die durch eine solche kolloidale Lösung von Platin bewirkte Katalyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$  untersucht. Die Wirksamkeit dieser Platinalösung ist außerordentlich groß. Noch in einer Verdünnung von 1 g-Atom Platin auf 70 Millionen l Wasser war eine deutliche Beschleunigung nachzuweisen. Es zeigt sich nun, daß diese Platinalösung un-

wirksam gemacht oder außerordentlich geschwächt wird durch Zusatz von mancherlei Substanzen. Als besonders wirksam erwiesen sich:  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{JCN}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{CS}_2$ . Bredig untersuchte auch die Wirkung dieser Stoffe auf die Katalyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Fermente und fand, daß in der Regel die Fermente in gleicher Weise unwirksam gemacht werden. Bei der Lähmung der Katalyse durch  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{PH}_3$  treten Erholungserscheinungen ein, die wohl durch die leichte Oxydierbarkeit dieser Stoffe zu erklären sind. Von manchen Stoffen genügen außerordentlich kleine Mengen, um den Katalysator unwirksam zu machen. Von  $\text{HCN}$  reicht z. B. ca. 1% der Platinmenge hin, um die Katalyse aufzuheben. — Diese „Vergiftungen“ der Katalysatoren haben eine sehr große Bedeutung für die Technik. Man findet sehr häufig, daß die Kontaktmassen in ihrer Wirkung nachlassen und schließlich ganz versagen. In der Regel ist das auf solche Vergiftungen zurückzuführen.

Einen besonderen Fall der Katalyse bieten die Reaktionen, bei denen eines der Umsetzungsprodukte katalytisch auf die Reaktion wirkt. Man kennt viele Zersetzungen, die sehr allmählich beginnen, immer rascher werden und sich unter Umständen bis zur Explosion steigern. In allen diesen Fällen ist eines der Zersetzungsprodukte Katalysator für die Zersetzung. In der reinen Substanz verläuft die Spaltung äußerst langsam. Hat sich aber einmal etwas von dem katalytisch wirkenden Körper gebildet, so beschleunigt er die Reaktion, es entstehen neue Mengen des Katalysators, die weiter die Geschwindigkeit steigern, und bald hat man eine stürmische Reaktion.

In besonders vielen Fällen wirkt in dieser Weise die salpetrige Säure. Ein Beispiel hierfür ist die Zersetzung der Schießbaumwolle. Reine Schießbaumwolle hält sich sehr lange unverändert. Hat sich aber einmal etwas salpetrige Säure gebildet, so schreitet die Zersetzung immer rascher fort und steigert sich schließlich bis zur Explosion.

Die Beschleunigung einer Reaktion durch einen Katalysator kann auch negativ sein. Dieser Fall, wo also der Katalysator eine ohne ihn sich vollziehende Reaktion verzögert oder praktisch ganz verhindert, ist von besonderem Interesse. Beispiele solcher Reaktionen sind: die Verhinderung der Oxydation des Phosphors durch Terpentinöl und viele andere Stoffe; die Verzögerung der Oxydation des Leinöls durch viele organische Körper; die Verhinderung der Oxydation des Benzaldehyds durch  $\text{HCN}$ . Diese Fälle sind noch fast garnicht untersucht. Vielleicht finden sie ihre Erklärung dadurch, daß ein übersehener Stoff die Reaktion katalytisch beschleunigt, und daß dieser Stoff durch die negativen Katalysatoren „vergiftet“, unwirksam gemacht wird. In einem genau untersuchten Falle liegt es in der Tat so. Die von selbst verlaufende Oxydation der wässerigen  $\text{SO}_2$  wird durch viele Zusätze, wie Glycerin, Mannit, Alkohol, fast völlig unterdrückt. Es hat sich nun gezeigt, daß für jene Oxydation Kupfer von außerordentlicher positiver katalytischer Wirkung ist, derart, daß schon die in

destilliertem Wasser vorhandenen, direkt nicht nachweisbaren Spuren Kupfer die Oxydation der  $\text{SO}_2$  bewirken. Mannit und die andern genannten Stoffe bilden mit Kupfer komplexe Salze und rauben ihm so seine katalytische Wirkung.

Ob man alle Fälle negativer Katalyse so erklären kann, ist jedoch fraglich.

Man hat vielfach versucht, den Fermenten eine besondere Wirkungsweise zuzuschreiben und einen prinzipiellen Unterschied zu konstruieren zwischen ihnen und den übrigen Katalysatoren. Man hat namentlich behauptet, daß die Fermente nur Spaltungen bewirken könnten. Wenn auch die quantitative Untersuchung der Fermentwirkungen noch nicht sehr weit gediehen ist, da die Arbeit durch die labile Natur dieser Körper sehr erschwert wird, so kann man doch schon behaupten, daß nichts für die Annahme eines grundsätzlichen Unterschiedes zwischen Fermenten und anorganischen Katalysatoren spricht. Unrichtig ist, daß Fermente nur Spaltungen bewirken können. Wie vorhin erwähnt, muß bei Reaktionen, die zu einem Gleichgewichte führen, der gleiche Katalysator je nach dem Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe die Reaktionen in der einen oder der anderen Richtung verlaufen lassen. Dies hat man auch bei Fermenten nachweisen können. Von Hill wurde gezeigt, daß dasselbe Ferment, das Maltose in Glukose spaltet, aus einer konzentrierten Lösung von Glukose Maltose zurückbildet. Die Lipase, ein fettspalzendes Enzym, vermag Ester in Säure und Alkohol zu spalten und umgekehrt sie wieder aufzubauen.

Von einer Erklärung der Katalyse sind wir heute noch weit entfernt. Die älteren Versuche, die Katalyse durch Atomschwingungen und dergleichen zu erklären, habe ich schon erwähnt. Sie erklären nichts und führen nicht weiter. Der Kuriosität halber will ich noch eine „Erklärung“ anführen, wonach die Beschleunigung der Verbrennung von Gasen durch Platin und andere feste Körper darauf beruht, daß die Moleküle der Gase beim Anprall an den Ecken des Katalysators in Atome gespalten werden.

Wohl der aussichtsvollste Versuch einer Erklärung beruht auf der Annahme von Zwischenreaktionen mit dem Katalysator. — Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist abhängig von der Energiemenge, die durch die Reaktion frei gemacht wird. Die freiwerdende Energie ist unabhängig von den Wege, auf dem der Endzustand erreicht wird. Ob die Reaktion von dem Körper A direkt zu C oder erst zu B und von diesem weiter zu C führt, ist für die freiwerdende Energie gleichgültig. Wäre die Geschwindigkeit nun allein abhängig von der Größe der Energieänderung, so könnte durch eine Zwischenreaktion eine Beschleunigung natürlich nicht erzielt werden. Denn der Weg ist länger, die treibende Kraft die gleiche.

Tatsächlich hängt die Geschwindigkeit aber noch in hohem Grade von Faktoren ab, die uns ganz unbekannt sind. Es ist deshalb sehr wohl möglich, daß die Reaktion über eine Zwischenstufe sich rascher vollzieht als direkt. Um eine bestimmte Katalyse aber so zu erklären, genügt es jedoch nicht, eine solche Zwischenstufe nach-

zuweisen, bei der der Katalysator eine Rolle spielt. Es ist vielmehr noch notwendig, festzustellen, daß jede der Reaktionen A zu B, B zu C rascher verläuft als die Reaktion A direkt zu C. Bei der Katalyse der  $\text{SO}_2$ -Oxydation durch  $\text{NO}_2$  ist also nachzuweisen, daß die Oxydation von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{NO}_2$  und die Oxydation von NO durch Luft beide rascher verlaufen, als die Oxydation von  $\text{SO}_2$  direkt durch Luft.

Viele Katalysen werden wohl so ihre Erklärung finden. Vielleicht lassen sich alle Katalysen so deuten, die sich in homogenen Gebilden abspielen, bei denen also reagierende Stoffe und Katalysator sämtlich entweder gasförmig oder in gleichem Lösungsmittel gelöst sind.

Anders scheint die Sache jedoch vielfach zu liegen bei Katalysen in heterogenen Gebilden, bei denen also z. B. die reagierenden Stoffe gasförmig oder gelöst sind, während der Katalysator fest ist. Zu dieser Gruppe zählen u. a. alle Katalysen durch Fermente. Die Fermente bilden kolloidale Lösungen, die man auffassen muß als kleinste feste Teilchen in einer Flüssigkeit. Ferner gehören hierher die kolloidalen Metallösungen. Bei den Katalysen in heterogenen Systemen hat man verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Einmal kann man annehmen, daß die reagierenden Stoffe in dem Katalysator leichter löslich sind, als in der anderen Phase, in der Lösung oder im Gasraume. Entsprechend der höheren Konzentration würde dann die Reaktion hier rascher vor sich gehen. Die gebildeten Stoffe diffundieren zurück, und neue Mengen des Ausgangskörpers werden aufgenommen und wieder umgewandelt.

In diesem Sinne hat man z. B. die Fähigkeit des Platins, Wasserstoff zu lösen, herangezogen.

Dann läßt sich die Katalyse erklären durch die Annahme, daß der Katalysator die in ihm gelösten Stoffe in Ionen spaltet. Bekanntlich vollziehen sich Ionenreaktionen sehr rasch. Durch die Ionenbildung würde also eine Beschleunigung der Reaktion erzielt werden.

Endlich kann man die Beschleunigung erklären durch die elektrische Doppelschicht, die stets auftritt an der Grenzfläche zweier Phasen. Diese Doppelschicht könnte der Ort beschleunigter Reaktion sein.

Wahrscheinlich werden alle hier aufgeführten Wirkungsweisen tatsächlich vorkommen. Welche von ihnen im einzelnen Falle eine Rolle spielt, und wie die Verhältnisse im einzelnen liegen, das aufzuklären muß der Zukunft überlassen bleiben.

Ganz besonders schwierig steht es um die Deutung der negativen Katalyse. Hier sieht man bisher keine Möglichkeit einer Erklärung. Vielleicht lassen sich diese Fälle aber, wie schon erwähnt, zurückführen auf Vergiftung von positiven Katalysatoren.

In der Technik findet die Katalyse vielfache Anwendung. — Überflüssig ist eine katalytische Beschleunigung bei allen Ionenreaktionen, abgesehen von Oxydation und Reduktion. Ferner ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen, etwa über  $1000^\circ$ , in der Regel so groß, daß eine Beschleunigung unnötig ist.

Besonders wichtig ist die Katalyse von Oxydations- und Reduktionsvorgängen. Unter den ersteren steht voran die Oxydation von  $\text{SO}_2$ , sowohl nach dem alten Bleikammerprozeß, wobei  $\text{NO}_2$  als Katalysator dient, wie auch nach dem Kontaktverfahren, wobei Platin, sowie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Sauerstoffüberträger wirken. Auch Vanadinverbindungen, ferner Cer- und Didymsulfat sind für das Kontaktverfahren vorgeschlagen worden. Bei dem Kontaktverfahren machte sich das Unwirksamwerden des Katalysators besonders unliebsam bemerkbar. Die Hauptursache hierfür sind die in dem Flugstaub der Röstgase enthaltenen Verunreinigungen, namentlich Arsen, die das Platin vergiften. Eine längere Wirkungsdauer der Kontaktmasse wurde erst erzielt, nachdem man die Röstgase auf das sorgfältigste reinigte.

Platin wirkt ferner als Sauerstoffüberträger bei der Bildung von Salpersäure aus Ammoniak, die fabrikmäßig auszuführen man jetzt bestrebt ist. Ferner bei der Bildung von Essigsäure aus Alkohol. Kupfer bewirkt die Bildung von Formaldehyd aus Methylalkohol. Kupfersulfat wird im Deaconprozeß benutzt zur Oxydation von HCl zu Cl und  $\text{H}_2\text{O}$ . Auch manche andere Stoffe, z. B. Oxyde und Chloride der seltenen Erden, sind hierfür vorgeschlagen. — Verbindungen von Blei und Mangan beschleunigen die Oxydation des Leinöls. Kalk beschleunigt die Oxydation des Bleiglanzes zu Bleioxyd. — Kohle wirkt als Sauerstoffüberträger bei der Reinigung des Alkohols und der Abwässer.

Die Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure durch Kochen mit Schwefelsäure wird durch Hg beschleunigt. In gleicher Weise wirkt Hg bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Die Sulfonierung von Anthrachinon in Gegenwart von Hg verläuft schon bei niedriger Temperatur und liefert die bis dahin nicht faßbare  $\alpha$ -Anthrachinonsulfosäure. Für die Bildung von Fuchsin durch Oxydation von Anilin und Toluidin mit Nitrobenzol dienen Zinkchlorid und Eisenchlorid als Überträger. Kupfer- und Vanadinsalze übertragen den Sauerstoff der Chromate, z. B. bei der Darstellung von Anilinschwarz.

Bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen und HCl braucht man bekanntlich viel weniger HCl als theoretisch notwendig. Hier wirkt das zunächst entstehende Eisenchlorür als Katalysator für die Reduktion des Nitrobenzols durch Eisen. — Bei der elektrolytischen Reduktion organischer Körper ist das Metall der Elektroden von großem Einfluß. Dieser Einfluß findet seine Erklärung in vielen Fällen durch die veränderte Entladungsspannung des Wasserstoffs, deren Höhe vom Elektrodenmetall abhängt. Vielfach liegt aber jedenfalls eine katalytische Wirkung des Elektrodenmetalls vor. Die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin vollzieht sich an Kupfer- und Zinnkathoden. Andere Metalle führen nicht zu Anilin, sondern zu Azo- und Azoxykörpern. Die Reduktion von Pyridin zu Piperidin geschieht an Bleikathoden, ebenso die Reduktion von Caffein. Eine Verunreinigung der Bleioberfläche mit Spuren von Platin hebt die Reduktion vollständig auf. — Auch bei der Reduktion von  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  ist das Elek-

trodenmetall von großem Einfluß. — An Nickelkathoden vollzieht sich die Reduktion von Ölsäure zu Stearinsäure.

Bei hydrolytischen Spaltungen wirken  $H^+$  oder  $OH^-$ -Ionen als Katalysatoren. Die katalytische Wirkung der Säuren ist fast stets eine Wirkung ihrer  $H^+$ -Ionen. Anwendung findet sie bei der Bildung von Stärkezucker und Dextrin aus Stärke, bei der Bildung von Invertzucker aus Rohrzucker, bei der Spaltung der Fette für die Kerzenfabrikation.

Die Hydroxylionen bewirken den Zerfall des Eiweiß in Albumosen beim Kochen mit Alkalien. In ähnlicher Weise wirken  $H^+$ -Ionen, sowie Pepsin und Trypsin auf das Eiweiß.

Von den durch Fermente bewirkten Reaktionen stellen die alkoholischen Gärungsprozesse wohl die älteste praktische Anwendung der Katalyse dar. Durch die Arbeiten von Buchner ist gezeigt worden, daß es sich hier um reine Fermentwirkung handelt, und daß die Gärung nicht an die Lebenstätigkeit der Zelle geknüpft ist. Außer der alkoholischen finden noch die Milchsäure- und die Buttersäuregärung technische Anwendung. — In letzter Zeit versucht man, die Spaltung von Fetten technisch auszuführen mit Hilfe von fettspaltenden Fermenten. Dies Verfahren würde vor dem Autoklavenverfahren namentlich den Vorzug haben, daß die Fettsäuren heller bleiben.

Platin bewirkt die Bildung von ameisensaurem Ammonium aus CO und  $NH_3$ , bei höherer Temperatur die Bildung von HCN.

Zur Einführung von Cl dienen Jod, Antimonchlorid, Molybdänpentachlorid, Eisenchlorid als Überträger.

Kampfer bewirkt die Vereinigung von  $SO_2$  und Cl zu Sulfurylchlorid. Bei Kondensationen benutzt man Schwefelsäure, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid u. dgl. zur Einleitung und Durchführung der Reaktion. Ob es sich hier aber um rein katalytische Wirkungen handelt, ist zweifelhaft. Die Bildung von Äthyläther und Alkohol durch Schwefelsäure ist jedenfalls katalytisch.

Kupfer und Kupferverbindungen wirken katalytisch bei der Elimination der Diazogruppe nach Sandmeyer. Kupferchlorür vermittelt die Bildung von Aldehyden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und CO nach Gattermann. Kohle bewirkt die Vereinigung von CO und Cl zu Phosgen.

Nachteilig sind viele katalytisch bewirkte Zersetzungen, z. B. die des Wasserstoffsuperoxyds und der Schießbaumwolle.

Zum Schluß möchte ich hinweisen auf die Fälle, in denen eine Anwendung der Katalyse besonders vorteilhaft erscheint.

Zunächst bei den Reaktionen, bei denen Körper in Frage kommen, die gegen Wärme und stark wirkende Agenzien empfindlich sind. Ähnlich wie in der lebenden Zelle die kompliziertesten Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur und ohne heftig wirkende Stoffe durch Fermente vollzogen werden, wird man vielleicht auch in der Technik allmählich dahin gelangen, solche Reaktionen durch Katalysatoren zu ermöglichen.

Sodann wird man in den Fällen, wo mehrere Reaktionen nebeneinander verlaufen, die gewünschte Reaktion katalytisch beschleunigen können und so die Ausbeute verbessern. Auch in den Fällen, wo mehrere Isomere nebeneinander entstehen, wird man die Bildung einer bestimmten Isomeren katalytisch begünstigen können.

Endlich wird man vielleicht auch die negative Katalyse verwerten können, um leicht zersetzliche Körper haltbar zu machen, oder nachteilige Reaktionen zu unterdrücken.

## Über Probenahmen in metallurgischen Betrieben.

Von EDUARD JUON, Chefchemiker.

(Eingeg. d. 9./8. 1904.)

Vor Jahr und Tag beklagte sich an dieser Stelle<sup>1)</sup> ein Herr Kollege von der chemischen Industrie darüber, „daß man die chemischen Laboratorien immer noch, auch in größeren Werken, als notwendige Übel betrachtet, welche viel kosten und nichts einbringen“. Es mag uns Hüttenchemikern vom egoistischen Standpunkt aus gewissermaßen tröstlich sein, daß es selbst in der chemischen Industrie in dieser Hinsicht nicht viel besser zu stehen scheint, als in der metallurgischen. In der Fachliteratur des Metallwesens werden von Zeit zu Zeit Tatsachen von erwiesenermaßen falschen Analysenergebnissen, — Beispiele von Analysendifferenzen bei von verschiedenen autoritativen Seiten ausgeführten Untersuchungen ganz gleicher Materialien vorgeführt; auch fehlt es nicht an Beispielen von „Ungezetzmäßigkeiten“ in den Beziehungen zwischen dem mechanischen Verhalten der Materialien und ihrer chemischen Zusammensetzung.

Wenn neben solchen Angaben und Feststellungen in der Fachliteratur auch nicht gerade die Ansicht ausgesprochen wird, daß im großen und ganzen die chemischen Untersuchungen für das Gelingen metallurgischer Betriebe nicht von Bedeutung sind, so wird von den sie lesenden Fachmännern doch oft gerade diese Ansicht in solche Angaben und Feststellungen hineininterpretiert. Es gehört nicht in den Rahmen der vorliegenden Arbeit, solchen Behauptungen die Spitze zu bieten oder gar im allgemeinen die Bedeutung chemischer Kontrollen und Untersuchungen in metallurgischen Betrieben zu erörtern. Es soll im folgenden nur eine solchen chemischen Untersuchungen vorausgehende „Nebenarbeit“ besprochen werden, welche — in der Regel zu wenig beachtet — eine ganze Reihe von Fehlerquellen in sich schließen kann, — Fehler, die an sich schon genügen würden, den Ruf über die Bedeutung chemischer Arbeiten bei Überwachung metallurgischer Prozesse zu untergraben. Das ist die „Nebenarbeit“ der verschiedenen Probenahmen in der Praxis metallurgischer Betriebe.

Wohl in den meisten, besonders aber in den kleineren Hüttenwerken hat sich der Brauch

<sup>1)</sup> Diese Z. 1902, 78.