

Tautomerie bei den *m*-Dioxy-benzolen und analogen Verbindungen. Soweit sich dieser Bindungswechsel an den ursprünglichen Phenolen nicht vollzogen hat, ist die Möglichkeit zur Bildung und Isolierung von normalen Äthern neben den alkylierten und durch die Alkylierung stabil gewordenen Umlagerungsprodukten gegeben.

Dem Einwande, daß die von uns außer dem Resorcin-diäthyläther erhaltenen, aus einer Umlagerung hervorgegangenen Resorcin-Abkömmlinge, in untergeordneter Menge auftretend, als unwichtige Nebenprodukte zu betrachten seien, halten wir entgegen, daß es sich hier durchaus nicht um eine Ausbeutefrage handelt. Ohne besonderes Gewicht darauf zu legen, möchten wir aber doch konstatieren, daß bei einer unserer Darstellungen die Aufteilung des Resorcins auf den Diäthyläther und auf die Summe des Tri- und Tetraäthyl-resorcins im Verhältnis 2 : 1 erfolgt ist.

Wenn endlich Hr. Fuchs in unbestimmter Weise auf andere Möglichkeiten für die Erklärung des Verlaufes der Äthylierung des Resorcins als den von uns zwangsläufig angenommenen Bindungswechsel hindeutet, so laden wir ihn ein, solche ausfindig zu machen und zu verfolgen. Wenn ihm dabei ein Erfolg beschieden sein sollte, was wir jedoch vorläufig noch bezweifeln dürfen, so könnte er auch daran gehen, etwa die analoge Entstehung der nicht enolischen hexaalkylierten Phloroglucine ohne Heranziehung der Enol-Keto-Tautomerie usw. aufzuklären. Wir sehen dem mit Ruhe entgegen.

**164. E. Abel: Bemerkung zur Arbeit von Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche: Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren.**

(Eingegangen am 23. April 1921.)

In Nr. 3 des laufenden Jahrganges dieser Berichte<sup>1)</sup> veröffentlichten K. W. Rosenmund und F. Zetzsche eine Arbeit über den im Titel genannten Gegenstand, die im Heft Nr. 4<sup>2)</sup> ihre Fortsetzung findet. Ihren interessanten experimentellen Ergebnissen legen die Verfasser theoretische Betrachtungen zugrunde, zu denen mir einige kurze Bemerkungen nicht überflüssig erscheinen. Keineswegs etwa zur Geltendmachung wissenschaftlicher Vorrechte; denn einerseits schätze ich diese wirklich nicht hoch ein<sup>3)</sup>, andererseits haben die Autoren die

<sup>1)</sup> B. 54, 425 [1921].

<sup>2)</sup> B. 54, 638 [1921].

<sup>3)</sup> Vergl. die historische Übersicht in meiner in Anm. <sup>2)</sup> zu S. 1408 zweizitierten Arbeit.

Literatur über Katalyse bewußter Weise<sup>1)</sup> nur so kursorisch herangezogen, daß es wohl nur diesem Umstande zuzuschreiben ist, daß in einer Arbeit über Spezifität von Katalysatoren auch die zu diesem speziellen Gegenstand erschienenen Arbeiten nicht Berücksichtigung finden. Wohl aber meine ich, daß unter diesen letzteren meine Untersuchungen<sup>2)</sup> über Reaktionsauslese, die in einem durchsichtigen Falle den Mechanismus der selektiven Katalyse bloßzulegen vermochten, von neuem erweisen, daß auch die Erscheinung der Reaktionsablenkung sich voll und ganz in das Gebiet der allgemeinen chemischen Kinetik einfügt; sie ist, wenn auch bemerkenswert durch das Bruttoergebnis, prinzipiell nicht eigenartiger als die ungeweine Verschiedenheit, die wir in den chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten anzutreffen durchaus gewohnt sind. Dies konnte wohl auch von vornherein nicht bezweifelt werden, und die HHrn. Rosenmund und Zetzsche dürften sich dieser Anschauung anschließen. Aber sie verbrämen ihre Befunde durch Annahmen und, wie mir scheint, nicht sehr scharf umrissene Begriffe, wie Komplex, Wirkungssphäre usw., die zulässig sein mögen, wenn sie das Gesamtgebiet der Kinetik förderten; für Erklärung von Einzelerscheinungen ihres Teilgebietes, der Katalyse, scheinen sie mir aber besser und hypothesenfreier durch den Hinweis ersetzt werden zu können, daß hier nach Ansicht der Verfasser einfach Zwischenreaktionskatalyse vorliegt. Dies aber ist nach allem, was wir zurzeit über Katalyse wissen, im homogenen System fast ausschließlich, im heterogenen System wohl überwiegend der Fall<sup>3)</sup>.

Wenn die Autoren feststellen, daß »die Wirksamkeit unserer gebräuchlichen Katalysatoren zumeist eine gegebene ist, der wir einflußlos gegenüberstehen«, so ist dies, sofern wir vom Konzentrations- und Temperatureinfluß absehen, gewiß richtig. Aber ich kann nicht sehen, daß in dieser Hinsicht ihre Versuche, die sich unter Verzicht auf die kinetische Ermittlung der Reaktionsvorgänge bloß auf Kon-

<sup>1)</sup> l. c., S. 426, Anm. 1.

<sup>2)</sup> Über katalytische Reaktionsauslese, Z. El. Ch. 18, 705 [1912]; Katalytische Reaktionsablenkung (gemeinsam mit G. Baum), M. 34, 425 [1913]; H<sup>+</sup>-Ionen-Katalyse und -Autokatalyse der katalytisch abgelenkten Wasserstoffsperoxyd-Thiosulfat-Reaktion, M. 34, 321 [1913]; Über einen einfachen Vorlesungsversuch zum Kapitel »Spezifität von Katalysatoren«, Z. El. Ch. 19, 480 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. E. Abel, Über Katalyse, Z. El. Ch. 19, 933 [1913]. Wieso die Verfasser in Verfolg ihrer Anschauungen zu der Vermutung gelangen, »daß ein Katalysator auch Reaktionen in Gang bringen kann, die ohne ihn nicht stattfinden« (also entgegen der Abnahme der freien Energie? E. A.), ist mir nicht klar geworden.

statierung des nach gewissen Zeitabschnitten bestehenden Ausbeuteverhältnisses beschränken, einen Fortschritt bringen. Denn die vermeintlich geglückte Beeinflussung ist doch wesentlich nur die empirische Kenntnisnahme der Wirkungsweise einer Anzahl, wenn auch unter gewissen Gesichtspunkten<sup>1)</sup>, so doch immerhin nur zufällig ausgewählter Substanzen auf das betrachtete System. Dieser Vorhalt trifft natürlich keineswegs die tatsächlichen Ergebnisse der in Rede stehenden Arbeit, obwohl diese die auch schon derzeit gegebenen Möglichkeiten zu einem tieferen Einblicke in die katalytische Wirkungsweise nicht ausnützt, sondern nur die von den Verfassern vermutete Auffindung eines »allgemeinen<sup>2)</sup> Prinzips«, das »allgemein<sup>2)</sup> die Beeinflussung von Katalysatoren hinsichtlich ihrer Stärke und Wirkungsart zu gestatten scheint«.

Eine allgemeine, willkürliche — katalytische — Beeinflussung chemischer Reaktionen nach Zeit und Ziel wäre, abgesehen von dem zur Beurteilung des Reaktionsniveaus unerläßlichen (prinzipiell bekanntlich bereits weitgehend erfüllten) Erfordernis der Kenntnis der Gleichgewichtslagen nur bei Vorausberechenbarkeit der Umsatzgeschwindigkeiten aller denkbaren chemischen Kombinationen möglich, da doch, wie wohl schon heute behauptet werden kann, katalytische Vorgänge nicht nach anderen Gesetzmäßigkeiten verlaufen als nicht-katalytische. Der Umstand, daß wir die diese Gesetzmäßigkeiten enthaltenden, allgemeinen Zusammenhänge zwischen den die Kinetik zurzeit beschreibenden empirischen Proportionalitäts- (Geschwindigkeits-) Faktoren (Reaktionskonstanten) und den Eigenschaften (Zusammensetzung) der beteiligten Stoffe (Stoffkonstanten) — abgesehen von gewissen empirischen Regeln — noch nicht überblicken<sup>3)</sup>, ist meines Erachtens in erster Linie dafür verantwortlich zu machen, daß, worauf die Verfasser einleitend hinweisen, »trotz der Fortschritte, die die Anwendung von Katalysatoren bei der Durchführung chemischer Prozesse gemacht hat, ... das Erreichte ... noch unzulänglich ist«. Diese Sachlage ist aber eben, wie ich schon gelegentlich bemerkt habe<sup>4)</sup>, keineswegs auf das Schuldkonto der Katalyse, sondern auf das der Kinetik zu buchen.

Wien, Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber z. B. auch meine Arbeit über Reaktionsablenkung, l. c., S. 488 ff.

<sup>2)</sup> Sperrung von mir.

<sup>3)</sup> Ansätze in dieser Richtung liegen bekanntlich in neuerer Zeit vor.

<sup>4)</sup> Verhandl. d. Gesellsch. Deutscher Naturf. u. Ärzte, 85. Vers., Wien 1913, S. 353.