

Ber. 564.5. Gef. 528 bei den ersten drei Bestimmungen, wo die Konzentrationen 1.0 %, 0.7 % und 0.69 % betragen.

Substanzmenge g	Phenol (Konstante = 72.7) g	Δ	Molgewicht
0.1206	12.0	0.070	1062
0.1236	12.1	0.069(8)	1064
0.2276	12.1	0.144(5)	946
0.1086	14.0	0.0542	1041
0.2408	14.0	0.129(5)	965
0.4108	14.0	0.203(5)	1048

Ber. 1129. Gef. 1021.

Substanzmenge g	Bromoform (Konstante = 144) g	Δ	Molgewicht
0.1318	35.4	0.000	—

**323. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche:
Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende
Katalysatoren. Erwiderung an E. Abel.**

[Pharmazeutisches Institut Berlin und Chemisches Institut Bern.]

(Eingegangen am 2. September 1921.)

In Nr. 7 dieses Jahrgangs der Berichte hat E. Abel¹⁾ Bemerkungen über unsere Arbeit betreffend Katalysator-Beeinflussung²⁾ veröffentlicht, aus deren schwer verständlichen Formulierung Folgendes herausgelesen werden muß: 1. Katalytische Vorgänge unterliegen den Gesetzen der chemischen Kinetik. — 2. Bei den von uns beobachteten Erscheinungen liegt Zwischenreaktions-Katalyse vor. — 3. Unsere Ergebnisse können erst dann als Fortschritt bezeichnet werden, wenn die Kinetik unserer Reaktionen vorausberechnet werden kann.

Wir bemerken dazu Folgendes: 1. Wir stimmen Hrn. Abel völlig bei. Da jedoch in unseren Abhandlungen nirgends ein Hinweis darauf zu finden ist, daß wir gegenteiliger Ansicht seien, so treffen uns die Feststellungen des Hrn. Abel nicht. — 2. Hr. Abel empfiehlt uns, an Stelle der Komplexbildung Zwischenreaktions-Katalyse anzunehmen, dies sei besser und hypothesenfreier. In dieser Annahme dürfte Hr. Abel irren. Zunächst umfaßt der Komplexbegriff auch die Zwischenreaktions-Katalyse, sodann macht letztere bei der weiteren Betrachtung der Vorgänge den Begriff des Komplexes zur logischen Notwendigkeit.

¹⁾ B. 54, 1407 [1921].

²⁾ B. 54, 425, 638 [1921].

Greifen wir irgend eine Reaktion heraus, bei der mit Sicherheit ein Zwischenprodukt aus Katalysator und Substrat festgestellt ist, z. B. die Bredig Antropoffsche Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse des Quecksilbers. Die hierbei auftretende Zwischenverbindung ist ihrer Natur nach nicht ganz sichergestellt, wahrscheinlich handelt es sich um ein Mercurio- oder Mercuriperoxydat bzw. dessen Hydrat, wir bezeichnen es als Hg-W. Dieses Hg-W nun reagiert mit weiterem Wasserstoffsuperoxyd unter Zersetzung des letzteren in Sauerstoff und Wasser.

Nach den Ansichten namhafter Forscher (z. B. Pfeiffer, Reddelien, Wieland) über die gegenseitige Einwirkung von Molekülen auf einander geht der eigentlichen Reaktion eine Anlagerung voraus. Es lagert sich also in diesem Falle Wasserstoffperoxyd an die Zwischenverbindung Hg-W an, und dieses Doppelmolekül ($\text{Hg-W}|\text{H}_2\text{O}_2$), welches nichts anderes ist, als unser Komplex, zerfällt nach Umordnung der Affinitätskräfte und Atome in die Reaktionsprodukte.

Ein weiteres Beispiel, bei dem die Vorgänge völlig in unserem Sinne durchdacht sind, findet sich bei A. Michael¹⁾. Es betrifft die Ester-Katalyse von Halogenwasserstoff. Nach Goldschmidt²⁾ bildet sich hierbei zunächst eine Zwischenverbindung aus Alkohol und dem Katalysator. Michael nimmt nun aus bestimmten Überlegungen heraus an, daß diese Zwischenverbindung mit der zu esterifizierenden Säure ein größeres Doppelmolekül bildet — eben unseren Komplex —, das direkt in Ester, Wasser und Halogenwasserstoff zerfällt. Mit Hilfe dieser Anschauung gelang es auf Grund von Betrachtungen über das Affinitätsverhältnis der verschiedenen Säuren zu der Zwischenverbindung, gewisse Unstimmigkeiten, die aus der Entstehung der Goldschmidtschen Zwischenverbindung allein nicht zu erklären waren, zu deuten.

Wir selbst zeigten ja ebenfalls, daß die Erklärung der spezifischen Eigenschaften unserer Katalysatoren mit Hilfe der Zwischenreaktionstheorie, die die Zusammenordnung des Katalysators mit nur einem Substrat ins Auge faßt, nicht gelingt, daß sie aber durch die Komplextheorie verständlich gemacht werden kann.

Überall wo Zwischenreaktions-Katalyse vorliegt, muß sich ein solcher Komplex bilden, und er ist als eigentlicher Träger der Reaktion anzusehen. Die Einführung desselben in die Betrachtung

¹⁾ B. 42, 310 [1909]. (Wir haben dieses Beispiel erst nach Veröffentlichung unserer Arbeit aufgefunden.)

²⁾ Ph. Ch. 60, 728 [1907].

bietet den Vorteil, daß man gezwungen wird, die Katalyse als einen zwischen sämtlichen Substraten sich abspielenden Vorgang aufzufassen. Man erhält damit die Möglichkeit, die Vorgänge weiter zu verfolgen.

Während ferner die Theorie der Zwischenprodukte lediglich rein chemische Wirkungen für die Katalyse in Anspruch nimmt, berücksichtigt die Komplextheorie auch Wirkungen mehr physikalischer Art, soweit sie nur geeignet sind, Richtung und Stärke der Molekular- bzw. Affinitätskräfte zu verändern. Bei der heterogenen Katalyse, bei der entgegen der Ansicht Abels noch nicht entschieden ist, daß in jedem Falle Zwischenreaktions-Katalyse eine Rolle spielt, sprechen vielfach Diffusionsvorgänge (Nernst), Adsorptionserscheinungen etc. entscheidend mit. Das Auftreten von chemisch definierten Zwischenprodukten stellt im Sinne des Komplexbegriffes nur einen besonderen ausgezeichneten Fall dar. Mit hin ist der Komplexbegriff umfassender und hypothesenfreier als der Begriff des chemischen Zwischenprodukts, welcher sich auf eine von mehreren Möglichkeiten festlegt.

Wenn wir in Weiterführung unserer Überlegungen die Ansicht äußerten, daß ein Katalysator auch solche Reaktionen in Gang bringen kann, die ohne ihn unter sonst gleichen Bedingungen nicht stattfinden, so bedeutet das, daß wir ohne den Begriff der unendlich kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten auszukommen glaubten.

3. Wenn Hr. Abel meint, daß nur auf Grund der Vorausrechenbarkeit der Umsatzgeschwindigkeiten aller denkbaren chemischen Kombinationen eine Beeinflussung katalytischer Reaktionen möglich und erwiesen sei, so stellt er sich auf den formalen Standpunkt des Kinetikers und seiner Definition der Katalyse. Die Tatsache, daß die Kinetik noch nicht so weit entwickelt ist, daß sie in jedem Falle den Katalytiker zu leiten vermag, kann nicht Veranlassung sein, nunmehr auf jedes Experimentieren zu verzichten, bis die Kinetik weit genug fortgeschritten ist, was bei den ihr schwer zugänglichen Katalysen im heterogenen System noch dauern dürfte. Hier kommt das Wort »Probieren geht über Studieren« zu seinem Recht.

Die Bemerkung des Hrn. Abel, daß unsere Ergebnisse einen Fortschritt für den Kinetiker nicht bringen, legt uns Absichten zugrunde, die niemals bestanden haben. Unsere Untersuchungen waren von Gesichtspunkten geleitet, die den Synthetiker interessieren, und wir hoffen, daß dieser weniger abfällig über die Ergebnisse urteilen wird.

Wie wir in unserer Abhandlung zum Ausdruck brachten, waren wir im Interesse der Raumersparnis nicht in der Lage, Hinweise auf Arbeiten anderer Autoren zu bringen, da wir dann gerechterweise eine umfangreichere historische Übersicht hätten geben müssen. Die Erwähnung der Arbeiten Abels, die ursprünglich vorgesehen war, ist deshalb unterblieben.

**324. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden, IV.¹⁾:
Fr. Zetzsche und Chr. Flütsch: Dialdehyde (I)**

(Eingegangen am 10. September 1921.)

Während die Klasse der Monoaldehyde in der aliphatischen und in der aromatischen Reihe äußerst gut erforscht ist, sind erst verhältnismäßig wenige Vertreter der Dialdehyde und noch weniger der Polyaldehyde bekannt geworden. Der Grund hierfür dürfte der sein, daß es bisher an allgemein gültigen Darstellungsmethoden gefehlt hat oder wenigstens an solchen, die von leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien ausgehen. Bezüglich der bisher bekannten Methoden verweisen wir auf die Lehrbücher der organischen Chemie von Meyer-Jacobson und von Weyl.

Es lag nun nahe, die von Rosenmund und Zetzsche entdeckte Methode der Darstellung von Aldehyden auf katalytischem Wege aus den betreffenden Säurechloriden¹⁾ auch auf ihre Übertragbarkeit auf die Gewinnung von Polyaldehyden zu prüfen. Der Bereich dieser Methode ist viel größer als jener der oben genannten, durch die größere Anzahl zur Verfügung stehender Polycarbonsäuren, die als Ausgangsmaterialien in Frage kommen. Wie aus dem Versuchsteil ersichtlich, haben sich für höhere aliphatische, wie den Korksäuredialdehyd, und für die *m*- und *p*-Dialdehyde der Benzolreihe keine Schwierigkeiten ergeben, so daß diese Methode, die mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 75—85 % arbeitet, ihre Brauchbarkeit auch in diesem Falle erwiesen haben dürfte. Dagegen gelang es bisher nicht mit befriedigendem Ergebnis den *o*-Phthalaldehyd aus dem *symm.* Phthalylchlorid zu synthetisieren. Die Ursache hierfür ist die, daß sich die *o*-Säurechloride wohl unter dem Einfluß des bei

¹⁾ B. 51, 585, 594 (1918); B. 54, 425 (1921).