

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 7.

## Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprocesses. Von G. Lunge.

Die Anregung zu nachstehenden Ausserungen habe ich durch einen Aufsatz von Dr. Th. Meyer (d. Ztschr. 1901, 1245) erhalten; auch greife ich dabei auf den Aufsatz von Ed. Loew (d. Ztschr. 1900, 338) zurück\*).

Es ist sicher durchaus am Ort, wenn die Techniker und Technologen von den neueren Ergebnissen der theoretischen Chemie Gebrauch machen, um die im Grossen fabrikatorisch durchgeföhrten Vorgänge zu erklären. Die oben erwähnten Chemiker waren an sich wahrlich vollkommen berechtigt, einen Versuch dieser Art bei einem der am grossartigsten ausgeführten chemischen Processe, dem Bleikammerprocesse, zu machen, und im Besonderen zu erörtern, ob sich auf diesen das Guldberg-Waage'sche Massenwirkungsgesetz anwenden lässt. Dass bei derartigen Versuchen, die sich Viele leichter vorstellen, als es der Fall ist, auch Fehlschläge vorkommen werden, wird nicht verhindern, dass auf diesem Wege schliesslich sowohl die Theorie als auch die Praxis bereichert werden wird. Jedenfalls ist dies eher in dieser Richtung zu erwarten, als in derjenigen von Hurter's „dynamischer Theorie der Schwefelsäurefabrikation“, die (wie die übrigen Versuche desselben hochbegabten und leider zu früh verstorbenen Verfassers zur mathematischen Behandlung chemischer Processe) einen für die unzureichenden thatsächlichen Grundlagen zu hohen Flug nimmt und daher der Praxis nicht den mindesten Nutzen, ja nicht einmal irgend eine brauchbare Anregung gebracht hat. Mir ist wenigstens davon nichts bekannt geworden.

Ich muss dies doch einmal betonen, angesichts des (unter Anderen auch mir) gemachten Vorwurfs, dass man an Hurter's Theorie nur mit einer höflichen Verbeugung vorbeigehe, und angesichts der übertriebenen Werthschätzung derselben, die sich z. B. darin

\*) Mein College, Herr Prof. R. Lorenz, Vertreter der physikalischen Chemie am eidgen. Polytechnikum, hat die Güte gehabt, zu dem vorliegenden Aufsatze einige Bemerkungen bez. Zusätze zu machen, die als Fussnoten mit Anführungszeichen und Beifügung der Initialen R. L. wiedergegeben sind.

ausspricht, dass Jurisch (Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, S. 205) von Hurter sagt: „Auf Grund dieser Formeln leitet er mit Hülfe der dynamischen Theorie . . . alle die Resultate ab, welche in der Schwefelsäurefabrikation während eines Jahrhunderts beobachtet worden sind“. Dies ist ein sehr voll tönender Anspruch, zu dem Hurter selbst sich gewiss nicht bekannt haben würde. Die Wirklichkeit liegt ganz anders. Um den Bleikammerprocess mathematisch behandeln zu können, muss Hurter die in Wirklichkeit sehr complicirten Vorgänge in allereinfachster Weise auffassen und kommt dann auf eine Curve, wie sie bei allen analogen einfachen Vorgängen construirt werden kann. Sowie er davon eine praktische Anwendung machen will, greift er daneben, wenn er z. B. ableitet, dass bei spanischem Schwefelkies die Endgase 7,95 Proc. Sauerstoff enthalten sollen — ein notorisch viel zu hoher Betrag. Die neueren Fortschritte im Bleikammerprocess, namentlich die auf Verringerung des Kammerraums durch Oberflächenberührung begründeten, hätten gar nicht zu Stande kommen können, wenn man sich an die continuirliche Curve Hurter's gehalten hätte, an der er, trotz den durch wirkliche Beobachtungen festgestellten „Knicken“ beim Übergang von einer Kammer in die andere, bei schriftlichen und mündlichen Erörterungen mit dem Verfasser festgehalten hat. Die übrigen „Resultate“, d. h. Folgerungen aus seinen mathematischen Betrachtungen, sind entweder ganz selbstverständliche Dinge oder können doch in der Praxis kaum etwas nützen, weil eben dort die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie Hurter es annehmen musste, um seine Formeln aufstellen zu können. Es soll ihm wahrlich kein Vorwurf daraus gemacht werden, dass er bei Aufstellung seiner Theorie i. J. 1882 die gerade seit jener Zeit gemachten enormen Fortschritte der theoretischen Chemie nicht vorahnend konnte und, indem er seinen eigenen Weg ging, das auch heut noch in weiter Ferne liegende Ziel nicht erreichte; aber es soll auch uns zu heutiger Zeit nicht zugemuthet werden, Hurter's „dynamische Theorie“ als eine endgültige aufzunehmen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Sorel (Fabrication de l'Acide sulfurique p. 566) sagt von Hurter's Theorie, dass ihr erster

Schon bei Beschränkung auf die einfachere Aufgabe einer Anwendung des Massenwirkungsgesetzes treten verschiedene Schwierigkeiten auf, wobei ich gar nicht einmal davon reden will, dass (wie es sich gezeigt hat) bei ungenügender Beherrschung des Gesetzes ganz unrichtige Rechnungen angestellt werden können. Wenn man sich nicht damit begnügen will, blos allgemeine selbstverständliche Betrachtungen, so zu sagen, Zirkelschlüsse anzustellen, sondern wenn man bestimmte, praktisch verwerthbare Regeln ableiten will, so muss man doch die arithmetischen Symbole der Gleichung mit bestimmten, benannten Zahlen vertauschen, für die aber grossen Theils die praktischen Unterlagen noch nicht genügen, die also mehr oder weniger willkürlich ausgewählt werden müssen und die zu richtigen Endschlüssen nur zufällig oder nur dann führen werden, wenn man sie gleich mit Rücksicht auf das zu erreichende Resultat auswählt, was eben wieder auf einen Zirkelschluss herauskommt.

Um die nöthigen Grundlagen für eine erspriessliche Anwendung des Gesetzes auf den Bleikammerprocess zu finden und nicht auf ein Fundament von Triebsand zu bauen, sind jedenfalls noch viele systematisch an gut construirten Kammersystemen zu machende Beobachtungen nöthig. Vorläufig können Versuche zur Anwendung der, wissenschaftlich ja ganz feststehenden, Theorie des Massenwirkungsgesetzes auf diesen Specialfall nicht viel mehr nützen, als darauf zu führen, wo noch Lücken in den thatsächlichen Unterlagen bestehen, um damit eine Anregung zu deren Ausfüllung zu geben.

Mit einer blossen Kritik des älteren Beobachtungsmaterials, wie sie z. B. Loew an dem von Naef und mir gelieferten angestellt hat, ist es dabei nicht abgethan. Es mag ohne Weiteres zugegeben werden, dass bei allen früheren Beobachtungen über den Bleikammerprocess noch manche Momente übersehen worden sind, auf deren Wichtigkeit man erst später aufmerksam geworden ist, und dass sogar vielleicht directe Fehler in den Beobachtungs- und Analysenmethoden vorgekommen sind, welche ein auf den Schültern der Vorgänger stehender Beobachter heute vermeiden würde, wenn er es kann, d. h. wenn es ihm gelingt, neue Methoden ausfindig zu machen (was auch leichter gesagt, als gethan ist). Aber solch neues

Satz eine selbstverständliche Aussage enthalte, während der Rest mathematisch unhaltbar sei (wofür ich die Verantwortlichkeit Sorel überlassen muss). Auch seien die von Hurter aus seinen Formeln abgeleiteten Resultate zum Theil mit der Praxis in directem Widerspruch.

Material muss dann doch vollwerthiger sein, als das bisher neu hinzugekommene. Es geht denn doch nicht an, wie es z. B. Loew thut, auf einige wenige Beobachtungen der Temperatur beim Aufgeben von mehr Salpetersäure den Schluss zu begründen, dass die Durchmischung der Gase selbst in einer über 30 m langen Kammer sofort eine ganz vollständige sei — ein Schluss, der den mehrmonatlichen, alle damals für wesentlich gehaltenen Momente berücksichtigenden Beobachtungen und Analysen der Früheren schnurstracks widerspricht. So leichthin kann man das mühsame Werk der Vorgänger, das ja gewiss einzelne Fehler aufweist, aber doch eine gewaltige Summe von Bausteinen enthält, nicht über den Haufen werfen. Dem gegenüber muss man denn doch daran festhalten, dass nach allen sonstigen Beobachtungen die Mischung verschiedener Gasströme schon in kleineren Räumen, d. h. im Laboratorium, keineswegs ganz leicht vollständig zu Stande kommt, wenn nicht besondere Wege dafür eingeschlagen werden, wofür der Schreiber dieses ganz bestimmte eigene Erfahrungen besitzt. Handelt es sich aber um grössere Räume, die noch lange nicht so gross wie Bleikammern zu sein brauchen, so ist an eine wirklich vollständige Durchmischung der grossen Gasmassen in geringer Zeit gar nicht zu denken. Als äusserlich wahrnehmbare Illustration dafür erinnere ich daran, dass die Ströme von „Hüttenrauch“, besonders von salzsäurehaltigen Gasen, sich bei gewissen Witterungszuständen Kilometer lang mit geringer Ausbreitung in horizontaler oder schwach geneigter Richtung fortziehen können<sup>2)</sup>.

Loew imputiert Naef und mir, sowie Retter, irrigerweise, dass wir von einem Stillstand der chemischen Reactionen in der zweiten Kammerhälfte sprechen sollen. Das thun wir keineswegs; wir behaupten nur eine grosse Verlangsamung der Reaction, wie sie übrigens auch die Hurter'sche Curve, welche ganz analog wie bei jeder anderen dynamisch verfolgbaren Reaction verläuft, aufweist. Eine solche Verlangsamung, sowie deren von mir gegebene Deutung aus unvollkommener Mischung und (wegen zu

<sup>2)</sup> Als neuesten Beleg für Obiges citire ich aus einem Aufsatze von Leybold über Gasbadeöfen im Journal für Gasbeleuchtung 1901, S. 932, folgenden Satz: „Es zeigte sich dies, als man die Rauchgase eines Badeofens warm aus dem Abgangsstutzen ins Zimmer treten liess. Der Strom blieb vollständig zusammen, stieg zur Decke und sank in der entgegengesetzten Ecke des Zimmers herunter, wie sich deutlich nachweisen liess. Eine dort befindliche Person wurde unwohl, während sonst im Zimmer nichts zu verspüren war.“

geringer Abkühlung und zu geringen Anpralls an feste oder flüssige Oberflächen) ungenügender Entfernung des Reactionsproductes entspricht gerade den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. Ganz unklar ist es mir, wie Loew es leugnen kann, dass beim Übergang aus dem weiten Querschnitte der Kammer in den engen der Verbindungs-röhren eine bessere Mischung der Gase ein-treten muss. Die Wirkung der Verdichtung des Schwefelsäurenebels in Tropfenform durch Abkühlung giebt er allerdings selbst zu, sollte aber unbedingt dies auch auf die so vielfach nachgewiesene und in jedem dichten Strassennebel immer wieder neu auftretende Wirkung des Anpralls an festen Flächen ausdehnen, den nach meinem Vorgange sonst wohl alle anderen Fachmänner als höchst wichtig für den Bleikammerprocess anerkennen und worauf ja doch schon so viele, bei richtiger Ausführung auch stets erfolgreiche, Bemühungen zur Verringerung des Reactionsraumes gegründet worden sind. In der That findet ja auch ein gewisser Temperaturabfall noch in der zweiten Hälfte der Kammer statt, wie es die in meiner „Soda-Industrie“, 2. Aufl., I, 436, aus meiner früheren Arbeit wiedergegebenen Schaulinien deutlich genug zeigen, und eben weil dieser Abfall, der ungenügenden Abkühlung wegen, zu langsam ist, wird auch die Schwefelsäurebil-dung gemäss meiner Theorie verlangsamt. Loew's Erklärung der Wiederbelebung der Reactionen in der nächsten Kammer bringt demnach gar nichts Neues.

Alledem entsprechend ist auch Loew in seinen an sich mit Ausnahme jenes Satzes über die Mischung der Gase kaum anfechtbaren Endschlüssen zu keinen Ergebnissen gekommen, aus denen der Praktiker viel lernen könnte, und ist es nicht nöthig, weiter auf seine Arbeit einzugehen, der übrigens auch in Bezug auf jenen Punkt der angeblich vollkommenen Mischung Th. Meyer schon widersprochen hat (d. Ztschr. 1900, 418). Wir gehen mithin zu Meyer's eigener neuerer Arbeit (d. Ztschr. 1901, 1245) über.

Diese Arbeit enthält neben sehr beachtenswerthen Betrachtungen und Anregungen doch so Manches, was man nicht ohne Weiteres als richtig annehmen kann, und Manches, wogegen ich mich als geradezu rückschrittlich und schädlich für die weitere Entwicklung der Theorie und Praxis des Bleikammerprocesses erklären muss. Der theoretische Theil jener Arbeit ist nicht nur rechnerisch einfach falsch ausgefallen, wie Meyer selbst in Folge einer Mittheilung von F. Quincke in d. Ztschr. S. 1301 zugegeben hat, sondern beruht auch auf missverständlicher Anwen-

dung des Massenwirkungsgesetzes, das denn doch nicht ein so leicht zu handhabendes Werkzeug ist, wie es Manche wegen unge-nügender Kenntniss desselben sich vorstellen mögen.

Principiell hat Meyer vollkommen recht, wenn er an der Spitze seines Aufsatzes sagt, dass man die günstigste Temperatur für die Reaction  $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$  mittels Platinkata-lyse kenne, aber nicht für den Vorgang  $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$  in den Bleikam-mern, und dass für richtige Führung des Kammerprocesses eine Aufklärung über das Temperaturoptimum auch in diesem Falle höchst wichtig wäre. In concreto bringen uns aber seine weiteren Ausführungen diesem Ziele um keine Haaresbreite näher. Auch durch den Bau und Betrieb Meyer'scher „Tangentialkammern“ wird man in dieser Beziehung nicht weiter als bisher kommen. Dass er auf diese Erfindung durch das Massenwirkungsgesetz gekommen sei, wird Meyer wohl selbst nicht behaupten, um so weniger, als lange vor der Aufstellung jenes Gesetzes vielfache Vorschläge und praktische Versuche in derselben Richtung einer besseren Durchmischung der Gase gemacht worden sind. Auch die Benutzung von Kühlvorrich-tungen, wie sie Meyer anwendet, ist in an-derer Form schon älter und wird vielleicht bei gründlicherer Durchführung und genauer Beobachtung aller Factoren schliesslich auch für theoretische Betrachtungen Material er geben, ist aber jedenfalls zur Zeit noch nicht reif für Verwendung bei Massenwirkungs-gleichungen.

Meyer möchte nun doch das Massen-wirkungsgesetz auch gern auf den Bleikam-merprocess anwenden, um die Errungenschaften der physikalischen Chemie auf unser Special-fach auszudehnen. Es passirt ihm aber dabei, dass er zwei unrichtige Annahmen macht, welche den Zusammensturz seines ganzen theoretischen Gebäudes nach sich ziehen. Erstens sieht er augenscheinlich die Reaction  $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$  für eine umkehrbare an, was sie doch bei der Maximaltemperatur der Bleikammer (sage 90°) absolut nicht ist. Bekanntlich gilt das Massenwirkungsgesetz nur von umkehrbaren Vorgängen, und da ein solcher hier nicht vorliegt, so sind die Gleichungen und Be-rechnungen Meyer's Phantasiegebilde ohne jede wissenschaftliche Unterlage, so schön sie auch aussehen. Schon dies allein genügt als Beweis dafür, dass alle theoretischen Be-trachtungen Meyer's bei Seite zu setzen sind. Hierzu kommt aber noch ein zweiter, ebenso schwerer Irrthum. Auch bei um-kehrbaren Vorgängen gilt das Massenwir-

kungsgesetz in seiner einfachen Form nur von homogenen Systemen, bleibt also bei Gasen und Dämpfen nur so lange in Gel tung, als nicht das Product aus der Dampf form in flüssige (oder feste) Form übergeht. Nun ist es aber ein positiver Irrthum, wenn S. 1246 und 1248 von dampfförmiger „Kammersäure“ in der Kammer gesprochen wird. Wenn wir über eine Thatsache Ge wissheit haben, so ist es die, dass in einer Bleikammer keine Schwefelsäure in Dampf form vorhanden sein kann, ganz abgesehen davon, dass die Schwefelsäure und ganz sicher die „Kammersäure“ nicht als solche verdampft, sondern dass die „Schwefelsäuredämpfe“ durch Dissociation in Molekülen  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  übergehen. Aber Meyer weiss doch selbstverständlich, dass, wenn man Schwefelsäure der höchsten, irgendwie in der Bleikammer erreichbaren Grädigkeiten, ja sogar wenn man Glocersäure von 60 oder 61°B. kocht, nur Wasser entweicht, dass eben „Schwefelsäuredämpfe“ erst über 200° entstehen und dass also von „dampfförmiger“ Schwefelsäure in der Bleikammer keine Rede sein kann. Ebenso wenig kann in der Kammer vor Bildung der wirklichen Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid vorhanden gewesen sein; das versteht man aber eben nur, wenn man nicht, wie es Meyer thut, sich ungebührlicherweise auf die Betrachtung des Anfangs- und Endstadiums beschränkt, ohne Rücksicht auf die Zwischen reactionen\*).

Schon Hurter muss man den Vorwurf machen, dass er diese Zwischenreactionen nur ganz unvollkommen berücksichtigt hat. Einig-

\* „Das Massenwirkungsgesetz klärt uns ja überhaupt ausschliesslich über Gleichgewichts Verhältnisse in Systemen auf, in denen die Reagentien und Reactionsprodukte sich in einem constanten Massenverhältnisse befinden, während doch beim Bleikammerprozesse fortwährend Schwefelsäure gewonnen wird. Vom Standpunkte der physikalischen Chemie aus müssen also die Gesetze der chemischen Dynamik angewendet werden, die uns über den Verlauf einer Reaction in der Zeit Aufschluss geben. Diese sind allerdings mit dem Massenwirkungsgesetz eng verknüpft, aber das letztere kann nur auf einen gewissen Theil des dynamischen Vorganges durch möglichste Constanthaltung der reagirenden Bestandtheile (gleichsam als ein Ausschnitt aus der Curve), als idealen Grenzfall, angewendet werden. Aber gerade da setzt das Problem eben erst ein, nämlich die Untersuchung der Störungen, die im Systeme dadurch hervortreten, dass es sich noch nicht im Gleichgewichtszustande befindet, und daher sind Untersuchungen über die Dynamik der betreffenden Reaction viel leichter zugänglich, als die des idealen Grenzfalles. Gerade daher wird auch die Untersuchung der Zwischenreactionen von eminenter Bedeutung, die ebenso in der Theorie der chemischen Dynamik wie im Bleikammerprozesse die wichtigste Rolle spielen.“ (R. L.)

germaassen thut dies doch Loew, während Meyer sich die Sache am allerbequemsten macht und die Gegenwart der Stickstoffoxyde in der Kammer einfach ignorirt. Das ist allerdings sehr bequem, um überhaupt den Gegenstand in eine mehr oder weniger complicirte mathematische Formel einzwingen zu können, aber das beweist eben nur, dass die Anwendung solcher Formeln im vorliegenden Falle unbedingt verfrüht ist. Selbst die allereinfachsten Fälle chemischer Dynamik haben sich noch lange nicht alle der mathematischen Behandlung zugänglich erwiesen; vorher wird noch viel Scharfsinn aufgewendet, aber auch noch unendlich mehr Beobachtungs material angehäuft werden müssen, um sicheren Grund unter den Füssen zu bekommen.

Nun liegt aber hier kein einfacher, sondern ein durch die Zahl der auf einander einwirkenden Körper äusserst complicirter Fall vor, von dem das eben Gesagte noch viel mehr gelten muss. Allerdings gleitet Meyer darüber leicht hinweg, indem er sagt (S. 1245): „Von der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure gemäss der Lunge'schen Theorie darf wohl hier abgesehen und die Salpetersäure schlechtweg als eine Art Katalysator betrachtet werden“; und S. 1249 wiederholt er, dass man den Process schlechtweg als katalytischen ansehen könne. Wenn ein rein wissenschaftlicher Chemiker so einen Ausspruch thut, so kann man das eher verstehen, obwohl man oft im Einzelfalle sehr einschränkende Bemerkungen dazu machen kann. Aber dass ein Praktiker es auch nur einen Augenblick vergessen oder absichtlich übersehen kann, Welch ausschlaggebende Wirkung der „Katalysator“ in seinen sich so leicht und fortwährend ändernden Zuständen in der Schwefelsäurekammer spielt und dass keine für die Erklärung der wirklichen Vorgänge Geltung beanspruchende Theorie bei Vernachlässigung dieser verschiedenen Zustände des „Katalysators“ bestehen kann, das ist weniger verständlich.

Jenes ja auf Ostwald zurückzuführende Wort hat leider, wie man sieht, sehr schnell im Munde von Anderen zu Folgerungen geführt, die der geniale Mitschöpfer der neueren theoretischen Chemie sicher nicht beabsichtigt hat, nämlich dazu, dass das Schlagwort „Katalyse“ eine magische Wirkung als Erklärung von Vorgängen besitze und dass man glaubt, die Erforschung der Zwischenreactionen vernachlässigen zu können, um nur den Anfangs- und Endstadien nachzugehen.

Gerade Ostwald, der gegen Liebig den Vorwurf erhoben hat, dass dessen vermeint-

liche Erklärung der katalytischen Wirkungen den Fortschritt der wissenschaftlichen Erforschung dieser Wirkungen auf lange Jahre zurückgehalten habe, gerade er würde es am wenigsten zugeben, dass man sich mit seiner Definition der Katalyse als einer Beschleunigung von sonst sehr langsam stattfindenden Reactionen begnügen und der Erforschung der Zwischenstadien keine grössere Wichtigkeit beimesse solle. Werden doch in seinem eigenen Laboratorium dahin ziellende Untersuchungen angestellt und ist man ja doch darüber einig, dass die eben erwähnte Definition gar nichts wirklich erklärt, wenn nicht in jedem Einzelfalle gezeigt wird, woher die Beschleunigung der Reaction stammt, was eben nur durch Untersuchung der Zwischenstadien gelingen kann.

Der Ausdruck „Katalyse“ ist zwar von Berzelius gerade für einen Vorgang, der sich unter Flüssigkeiten abspielt (die Ätherbildung aus Alkohol durch Schwefelsäure) eingeführt worden und ist später auf andere Vorgänge der Art, die man heute den Enzymen zuschreibt, ausgedehnt worden — früher immer aber in dem Sinne, dass der „Katalysator“ während des Vorganges keine oder doch keine direct nachweisbare Veränderung erleidet und jedenfalls am Ende des Vorganges dieselbe Beschaffenheit wie im Anfang zeigt. Am deutlichsten prägt sich das denn bei denjenigen Katalysen aus, wo ein fester Körper (Platin, Eisenoxyd, Kupferchlorid u. s. w.) durch Oberflächenberührung die betreffende Reaction hervorruft, was man im Besondern als „Contactwirkung“ bezeichnet. Die über diese Wirkung herrschende Dunkelheit ist erst einigermaassen gelichtet worden, seitdem man sich nicht mit der Annahme einer Wirkung durch blosse Berührung mit einer todten Contactsubstanz begnügt, sondern den Veränderungen nachgeht, welche diese Substanz selbst dabei erleidet, wenn auch diese sich in einem Kreisprozesse abspielen und somit wieder auf den Anfangszustand zurückführen.

Ich erinnere hier nur an die schönen Untersuchungen Engler's und seiner Schüler aus der letzten Zeit über die Platinkatalysen, wo ja auch die frühere Litteratur angegeben ist (Ztsch. anorg. Ch. 29, 1). Er nennt die betreffenden Vergänge: „pseudokatalytische Sauerstoffübertragung“; aber es mag gestattet sein, die Hoffnung auszusprechen, dass schliesslich alle analogen Erscheinungen durch genauere Erforschung als „Pseudokatalysen“ aufgedeckt werden und die dunklen Reactionen durch „Contact“ ebenso aus der Chemie, wie aus der Elektricitätslehre verschwinden mögen.

Auf dem besten Wege dazu ist man bei der anderen Substanz, welche bei der Darstellung von Schwefeltrioxyd durch „Contact“ Wichtigkeit erlangt hat, nämlich beim Eisenoxyd. Hier können wir die Sauerstoffübertragung, d. h. die Beschleunigung der Reaction zwischen  $\text{SO}_2$  und O sogar auf zwei verschiedene, mit einander concurrirende Reactionen zurückführen, nämlich erstens auf abwechselnde Reduction von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch  $\text{SO}_2$  und Oxydation des entstehenden  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durch O; zweitens auf gemeinschaftliche Bindung von  $\text{SO}_2$  und O durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Form von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und Spaltung dieser Verbindung in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $3\text{SO}_3$ . Gerade das Massenwirkungsgesetz lässt es schon ohne Rechnungen verstehen, dass beide Reactionen als umkehrbare gleichzeitig vor sich gehen und dass für jede Einzelbedingung von Temperatur- und Mischungsverhältnissen ein Gleichgewichtszustand besteht, der aber nie bis zur völligen Durchführung der Gleichung nach einer Seite führen kann. Hier ist eben, im Gegensatz zu der von Meyer versuchten Anwendung auf den Bleikammerprocess, das Massenwirkungsgesetz wirklich am Platze, weil bei der betreffenden hohen Temperatur allerdings die Formel:  $\text{SO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3$  lautet.

Neuerdings wird nun, namentlich durch Ostwald und seine Schule, der Begriff der Katalyse auch auf Reactionen angewendet, bei denen ein Gas oder Dampf die Rolle des Katalysators spielt. Hiergegen ist sicher nichts einzuwenden, so lange nicht der Anspruch erhoben wird, man habe einen Vorgang dadurch aufgeklärt, dass man ihn einen katalytischen nennt, so lange man vielmehr den sich dabei abspielenden Veränderungen des Katalysators nachzugehen sucht\*).

\* ) „Ganz abgesehen von der oben geäusserten Ansicht, wonach der Bleikammerprocess einer chemodynamischen Behandlung leichter zugänglich ist als einer solchen nach dem Massenwirkungsgesetz, wissen wir aus der mathematischen Behandlung des Verlaufes katalytischer Reactionen, dass der Begriff der Katalyse hier ein scharf definirter ist; wir wissen ferner, welcher Umfang und welche Beschränkungen ihm auferlegt sind, und ferner wissen wir aus diesen Gleichungen, dass es auch andere Factoren ausser der Katalyse gibt, welche in die Gleichungen eingehen und deren Form bedingen, z. B. die sogenannten „Folgewirkungen“. Ehe man es unternimmt, ein chemisches Problem nach den Gleichungen der chemischen Dynamik zu behandeln, hat man bekanntlich sich zuerst die Frage vorzulegen, in welche Kategorie der Process einzuröhren ist. Im vorliegenden Fall ist also zuerst der Beweis zu erbringen, dass der Bleikammerprocess wirklich ein katalytischer Vorgang ist; es genügt durchaus nicht, dies einfach hypothetisch anzunehmen. Im Gegentheile macht es hier gerade die That-sache des Auftretens von Zwischenreactionen zum

Nach diesen Ausführungen wird man es verstehen, wenn ich es für völlig unzulässig erkläre, in der oben erwähnten Weise bei einer Theorie des Bleikammerprocesses die Stickstoffoxyde als einen indifferenten und für die Erklärung des Vorganges als stabil anzunehmenden Katalysator hinzustellen, um es durch diese, allerdings höchst bequeme Vereinfachung zu ermöglichen, den Vorgang einer mathematischen Formel anzupassen. Gewiss kann man jenen Process als einen „katalytischen“ bezeichnen, wenn man will, obwohl er, in Folge der unbestrittenen fortwährenden Änderungen des Katalysators, doch als ein „pseudokatalytischer“ bezeichnet werden sollte. Aber dann gehört er ganz sicher zu derjenigen Klasse katalytischer Verfahren, bei denen es uns vergönnt ist, durch das Studium der Zwischenproducte eine weit tiefere Einsicht in das Wesen des Vorganges zu erreichen, als das bei den eigentlichen „Contact-Verfahren“ bisher möglich gewesen ist\*). Wer dies in der von Th. Meyer geschehenen Art ablehnt, begeht einen bedenklichen Rückschritt; eine Vernachlässigung der Art würde sich sogar im praktischen Betriebe bald schwer rächen.

Erst in zweiter Linie kommt die Frage, was denn im vorliegenden Falle die Zwischenproducte seien. Die älteren Theoretiker (auch Hurter) und manche der neueren machen sich die Sache leicht, indem sie das abwechselnde Spiel der beiden Reactionen  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$  und  $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$  als Erklärung der Sauerstoffübertragung heranziehen. Aber ich habe in meinen verschiedenen früheren experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die ich wohl als bekannt voraussetzen darf und die ja auch in meiner „Soda-industrie“ zusammengefasst sind, darauf hingewiesen, dass es absolut unstatthaft ist, sich mit derartigen einfachen, aber falschen Formeln zu begnügen. Die verschiedenen Körper:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sind doch alle überall in der Kammer vorhanden, wenn auch in verschiedenen Verhältnissen, und da sie unzählige Gelegenheiten haben, zusammenzutreffen und mit einander zu reagiren, so müssen sie unbedingt diese Reactionen nicht bloss in der von jener einfachen Theorie postulirten Weise, sondern auch nach jeder anderen durch ihre Eigenschaften gegebenen Art ausführen, und es müssen entsprechende anderweitige Verbindungen entstehen. Ich habe immer und

mindesten zweifelhaft, dass der Bleikammerprocess eine reine katalytische Reaction vorstellt.“ (R. L.)

\*.) „Oder er gehört überhaupt nicht zu den katalytischen Reactionen, sondern zu denjenigen mit sogenannter „Folgewirkung.““ (R. L.)

immer wieder darauf hingewiesen, dass, so oft jene Körper mit einander in Berührung treten, unbedingt Nitrosylschwefelsäure entstehen muss und factisch in jeder Kammer in ihrer Lösung in Schwefelsäure als „nitrose Säure“ (ausnahmsweise als feste Krusten) massenhaft vorhanden ist und auch vorhanden bleibt, bis sie durch Massenreaction mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure wieder zersetzt wird. Wer je eine Schwefelsäurekammer geleitet hat, zumal wenn er die Untersuchungen über diesen Gegenstand kennt, der wird das Verhalten der verschiedenen Stickstoffoxyde und die Bildung der Nitrosylschwefelsäure wahrlich nicht als eine zufällige „Nebenreaction“ ansehen, wie sie vielleicht einem theoretischen Chemiker erscheinen mag, der keine Ahnung davon hat, in welch traurige Lage der Betriebsführer kommt, der nicht dafür sorgt, dass in der Kammeratmosphäre sich immer wieder neue nitrose Säure bildet und immer wieder zersetzen kann. Meine und Sorel's Untersuchungen haben Beiträge dazu geliefert, diese abwechselnde Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure auf Wechsel in den reagirenden Wassermengen und Temperaturen, sowie auf die Herbeiführung einer möglichst innigen Berührung der flüssigen Theilchen von Nitrose mit solchen von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zurückzuführen. Ich bin kühn genug, anzunehmen, dass es ein schwerer Fehler sein würde, diese Beiträge als auf „Nebenreactionen“ bezüglich und demnach als quantité négligeable zu behandeln, und mich dagegen zu verwahren, dass man sich hierzu durch die Schlagworte: „Katalyse“, „Reactionsbeschleunigung“ u. s. w. verleiten lässt.

Dass so etwas einem Manne wie Ostwald nicht in den Sinn kommt, ist unnötig zu sagen. In der That kann man es ja in seinem Vortrage über Katalyse lesen, dass er die Erklärung des Bleikammerprocesses durch Zwischenreactionen der Stickstoffoxyde nicht als falsch hinstellt, sondern nur meint, die Annahme der „Zwischenproducte“ passte nicht für alle Fälle, es müsse erst bewiesen werden, dass die Zwischenreactionen in der That schneller verlaufen, als die directe Reaction. Dieser Beweis ist aber im vorliegenden Falle schon seit Generationen geliefert worden und wird in jeder Vorlesung über anorganische Chemie jährlich wiederholt. Immer wird da gezeigt, dass die Bildung von Kammerkrystallen augenblicklich erfolgt, sobald Schwefeldioxid, Luftsauerstoff und Stickstoffoxyde mit wenig Wasser zusammentreffen, und dass die Umsetzung der Kammerkrystalle durch mehr Wasser zu Schwefelsäure und braunen

Dämpfen ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) ebenfalls augenblicklich von Statten geht, während doch die directe Oxydation des Schwefeldioxyds durch Luftsauerstoff und Wasser zu Schwefelsäure eine äusserst langsame und unvollständige ist. Obiges sind ja bekanntlich die meiner Theorie des Bleikammerprocesses zu Grunde liegenden Reactionen.

Gerade diese Theorie giebt aber auch eine zureichende Erklärung dafür, dass die Bildung der Schwefelsäure unter Vermittelung der Stickstoffoxyde keine fast augenblickliche ist, sondern gewisse Zeiten und Räume erfordert, die man durch Einschaltung von Mischvorrichtungen und Anprallflächen stark verringern, aber nie auf dasjenige Minimum reduciren kann, welches man erwarten könnte, wenn die sauerstoffübertragende Function der Stickstoffoxyde einfach darin bestände, dass abwechselnd  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  reducirt und das  $\text{NO}$  durch Luftsauerstoff wieder zu  $\text{NO}_2$  oxydiert würde, wenn also diese Vorgänge sich unter Gasen abspielten, deren Mischung und gegenseitige Reaction bei dicht nebeneinander liegenden Theilen doch eine äusserst schnelle sein müsste (hier handelt es sich nicht um die Mischung grösserer Gasmassen, wie sie im Eingange dieses Aufsatzes besprochen wird, da jede Molekel  $\text{NO}$ , so wie sie entsteht, in der Bleikammer ganz gewiss einen Überschuss von Molekülen  $\text{O}_2$  dicht dabei vorfinden wird). Vielmehr spielen sich die Vermittlungsreactionen zum erheblichen Theile unter Flüssigkeiten ab, die im Zustande von Nebeln („Dunst“ nicht „Dampf“) entstehen und in diesem Zustande lange Zeit in Form von minimen Tröpfchen oder Bläschen verschiedener chemischer Zusammensetzung unvermischt nebeneinander schweben können, bis eine wirkliche Berührung und damit erst eine Reaction zwischen diesen Flüssigkeiten (starker, nitroser Schwefelsäure einerseits und Wasserdunst oder Dunst von verdünnter Schwefelsäure andererseits) eintritt. Wer den Bleikammerprocess im Grossen ausübt oder auch nur studirt, kann ihn gar nicht verstehen, wenn er glaubt, nur mit Gasen und Dämpfen zu manipuliren, und die Bildung von Nitrosylschwefelsäure als eine Nebenreaction ausschalten zu dürfen.

Meine Theorie ist bekanntlich folgende (übrigens nur eine Weiterbildung schon von Davy, Gmelin, Cl. Winkler u. A. ausgesprochener Ansichten). Zunächst treten die Gase bez. Dämpfe  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  (oder dessen Componenten  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}$  (dampfförmig oder flüssigem) zu Nitrosylschwefelsäure  $\text{SO}_5\text{NH}$  zusammen, bis die bei der vorhandenen Temperatur und „Nitrospannung“ erreichbare Grenze erreicht ist.

Darauf reagirt das  $\text{SO}_5\text{NH}$ , welches in Form einer Lösung in Schwefelsäure („Nitrose“) als Nebel, d. h. als feine Flüssigkeitstheilchen, auftritt, mit mehr Wasser, aber nur wenn dasselbe in flüssiger Form, also als Nebel oder Tröpfchen vorhanden ist, in der Art, dass Schwefelsäure gebildet und salpetrige Säure frei wird, welche sehr schnell grösstheils in ihre Componenten  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zerfällt, die aber genau wie die  $\text{HNO}_3$  selbst wirken und wiederum mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  zusammen  $\text{SO}_5\text{NH}$  bilden. Der erste Vorgang spielt sich also theilweise, wenn nicht ganz, unter Gasen bez. Dämpfen ab und führt zur Bildung einer Flüssigkeit, der Nitrose; hier wird das Massenwirkungsgesetz nicht angewendet werden können. Der zweite aber spielt sich ausschliesslich unter Flüssigkeiten (Nitrose, Wasser, Schwefelsäure und der anfangs entstehenden salpetrigen Säure) ab, ist unbedingt umkehrbar nach der wechselnden Temperatur-Concentration und Nitrospannung (vgl. meinen Aufsatz in d. Zeitschr. 1891, S. 37, sowie meine „Soda-industrie“, 2. Aufl., 142 ff.) und ist daher prinzipiell einer Behandlung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zugänglich, aus dem sich ein Optimum für Temperatur und Wassermenge sollte berechnen lassen. Ich selbst muss von diesem Versuche abstehen und ihn solchen mit der neueren theoretischen Chemie gut vertrauten Chemikern überlassen, die eventuell auch die Musse hätten, das Beobachtungsmaterial noch zu vervollständigen, falls es zur Ableitung eines brauchbaren Gesetzes noch erweitert werden müsste. Auf diesem Wege liesse sich also eine wirkliche wissenschaftliche Behandlung des Bleikammerprocesses erreichen, während der Versuch Meyer's in diesem Felde als total misslungen abgelehnt werden muss. Aber auch ehe eine mathematische Formulirung dieser Art geschehen ist, hat meine Theorie, wonach die Reaction der Nitrosylschwefelsäure mit Wasser nicht unter gasförmigen, sondern ausschliesslich unter flüssigen Körpern (Nitrose und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure) vor sich geht, bekanntlich schon schöne, übrigens auch von Meyer anerkannte Früchte für die Praxis gezeitigt.

Um nun auf die praktischen Vorschläge von Th. Meyer näher einzugehen, so sondern sich diese in zwei, von einander ganz unabhängige Theile, nämlich die Anwendung kreisrunder Kammern mit tangentialer Einleitung und centraler Ableitung der Gase, und andererseits innere Kühlung einer oder mehrerer dieser Kammern. Von den „tangentialen Kammern“ will ich nur wenig sagen. Das Princip einer besseren

Gasmischung durch diese Art Kammern leuchtet mir ein, und es freut mich sehr, dass ein solcher Apparat nicht nur auf dem Papier entstanden ist, sondern dass einige Firmen den Mut gehabt haben, ihn auch wirklich zu bauen; ohne solchen Wagemuth wären ja wesentliche Fortschritte in der Technik kaum zu verwirklichen. Nach Angabe des Erfinders kommen solche Kammern pro Raumeinheit ziemlich gleich hoch zu stehen wie die alten Kammern. Man möchte sonst annehmen, dass so kleine Kammern, trotz ein wenig grösserer Höhe und kreisförmiger Gestalt, mehr Blei als die alten, grossen Kammern brauchen, aber das wird Sache der Calculation in jedem Specialfalle sein. Das Holzwerk ist, wie der Erfinder angibt, theurer; ich sollte meinen, man müsste hier am allerersten die Holzgerüste durch solche aus leichtem Winkeleisen ersetzen, wie es schon seit längerer Zeit an verschiedenen Orten geschehen ist (vgl. meine „Soda industrie“), da eine runde Eisenconstruction höchstens ebensoviel wie eine eckige kosten wird, und die Aussenkühlung bei Eisengerüsten günstiger als bei Holzgerüsten vor sich geht.

Bei den bisher ausgeführten, relativ kleinen Anlagen kommt nach der Aufstellung Meyer's unter Einrechnung der geringeren Boden- und Gebäudefläche eine Ersparnis von ca. 25 Proc. des Anlagecapitals und mit hin von 7 Pf. pro 100 kg Säure 50° B. heraus. Das ist nun freilich kaum so viel, um das ganze Verfahren als „Reform“ des bisherigen bezeichnen zu können. Die Berechnung dieser Ersparnisse gründet sich darauf, dass 1875 cbm der Tangentialkammern so viel Säure machen als 2800 cbm von alten Kammern, also eine Mehrleistung von 50 Proc. (eingerechnet die Wirkung der in Folgenden zu besprechenden Kühlung, die eigentlich hier noch nicht in Betracht kommen sollte, da sie ja auch bei den alten Kammern ganz ebenso gut eingerichtet werden kann).

Nun ist allerdings die in Anspruch genommene „Mehrleistung“ von 50 Proc. auf die Annahme einer nicht sehr imponirenden Grundzahl für die Leistung gewöhnlicher Kammer-systeme aufgebaut. Das Tangential-Kammer-System von 1875 cbm ist berechnet für eine Tagesleistung von 11 Tons Säure 50° B. Dies entspricht 6875 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 3,66 kg pro cbm. Nun konnte ich schon vor 12 Jahren (d. Zeitschr. 1899, 602) feststellen, dass die Gesellschaft St. Gobain pro cbm Kammerraum mit gewöhnlichen Kammern 4 bis 4,5 kg wirkliches H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> macht, mit einem Aufwande von 1 Th. Natronsalpeter

auf 100 Th. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gegenüber einer mir darüber gemachten zweifelnden Bemerkung eines deutschen Fabrikanten constatirte ich die Richtigkeit dieser Angabe bei einem persönlichen Besuche der Fabrik Chauny. Nach Pierron's, auf directen Erkundigungen beruhenden Angaben (Monit. scient. 1900, 563) erreichen die von Benker in Frankreich construirten Systeme pro cbm 6 — 7 kg Säure von 52° B. Das ist 3,93 — 4,58 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, stimmt also mit meinen Angaben über St. Gobain; der Verbrauch an 36-gräd. Salpetersäure ist 0,8 — 1 auf 100 Säure von 52° B. Meyer ist also mit seiner „Reform“ des Kammerbetriebes noch nicht da angekommen, wo die Franzosen bei gewöhnlichen, alten Kammersystemen schon seit mindestens 12 Jahren stehen, dank ihrem „Intensivbetrieb“, wenn auch zuzugeben ist, dass er einen Vorsprung vor der Mehrzahl der deutschen Schwefelsäuresysteme aufzuweisen hat, die wohl selten über 3 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aber zuweilen nur 2,5 kg pro cbm erzielen, die aber doch wahrlich dasselbe leisten könnten, wie die Franzosen, wenn sie sich zu derselben Arbeitsweise verstehen wollten. Die „50 Proc. Mehrleistung“ des Tangentialsystems sind also heut noch mit Zurückhaltung aufzunehmen; doch ist es gewiss nicht ausgeschlossen, dass unter sonst gleichen Umständen und bei gleicher Arbeitsweise (mit gleichem Gay-Lussac- und Glover-Raum) noch ein Vortheil für die Tangentialkammern auftreten wird.

Wir kommen nun zur Kühlung der Kammern durch eingehängte Bleiröhren mit innerer Wasserberieselung. Es ist kaum nötig zu sagen, dass ich auch hier das Princip der Kühlung der ersten Kammer für richtig anerkenne; es ist ja die logische Folgerung aus meinen und Sorel's theoretischen Ansichten, und direct aus diesen schon von mir selbst hergeleitet worden. Auch halte ich (bessere Belehrung vorbehalten) die specielle constructive Anwendung des Kühlprincipes, wie sie Meyer ausführt, für neu und eigenthümlich bei Bleikammern. Aber ich kann es nicht anerkennen, wenn er den „Kühlintensivbetrieb“ als eine ihm zu dankende „Reform“ des Bleikammerprocesses hinstellen will, wie es nach seinen Äusserungen den Anschein hat, denn alle entsprechenden Folgerungen aus der Theorie habe ich selbst schon im Jahre 1889 gezogen (d. Zeitschr. 1889, 385) und durch Einführung der „Plattenthürme“ als Reactionsthürme verwirklicht, und auf diesem Wege sind mir dann eine ganze Anzahl von anderen Erfindern nachgefolgt, die ich gar nicht erst aufzuzählen brauche. Auch die Kühlung im Innern gewöhnlicher Kammern ist nichts Neues; vgl. z. B. Burge-

meister's Kühlshähte, die Hartmann (Chem.-Zeitg. 1897, 877) recht günstig beurtheilt; Brulfer's französisches Patent No. 220402 etc. Wenn also auch Th. Meyer lange nicht der Erste auf diesem Felde ist, so befindet er sich doch auf dem richtigen Wege, und es ist von der schrittweisen Erweiterung seiner Kühlrohrsysteme gewiss werthvoller Aufschluss zu erwarten.

Um so auffälliger ist es, dass Th. Meyer, der doch die Vortheile innerer Kühlung so sehr betont, nicht einen Schritt gethan hat, der ihm wie aller Welt offen stand, der zu einer grossen Ersparniss an Kohlen führt, und von dem er doch, wenn nicht sonst, durch die ausführlichen Darlegungen in meiner „Soda industrie“, 2. Aufl., I., 384 ff. Kenntniss haben musste. Das ist der Ersatz des Wasserdampfes durch zerstäubtes Wasser. Nach seiner eigenen Berechnung werden in der ersten seiner Tangentialkammern in Rendsburg durch die Verbindung von  $\text{SO}_2$ , O und  $\text{H}_2\text{O}$  1 620 000 Cal. zur Bildung von 2 650 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt, und zum Übergange der 1 230 kg Wasser, die zur Bildung von 54°-Säure erforderlich sind, weitere 620 000 Cal. durch Übergang des gasförmigen in flüssiges Wasser geliefert, wozu dann noch 180 000 Cal. durch Abkühlung der Gase um 20° kommen. Seine Kühlvorrichtung entfernt von diesen 2 1/2 Mill. Cal. nur 300 000 Cal., also nicht einmal die Hälfte der 620 000 Cal., die er unnöthigerweise in die Kammer dadurch hineinbrachte, dass er mit Dampf, statt mit zerstäubtem Wasser arbeitete! Auch nach seinen neuesten Erfahrungen kommt er nur auf einen Entzug von 363 000 Cal. durch sein Kühl-system (S. 1246). Und bei der Speisung der Kammern mit Wasserstaub handelt es sich doch nicht um zweifelhafte Experimente, sondern um ein Verfahren, das seit 10 Jahren in Fabriken vom Range von Griesheim und Aussig arbeitet, ebenso nach Pierron (a. a. O.) in Frankreich in einer ganzen Anzahl von Fabriken!

Wer, wie Meyer, es für möglich hält, aus einer Verwerthung der Wärme des Kühlwassers oder gar aus dessen Gravitationsenergie nach dem Hube viel Vortheil zu ziehen, wird wohl eine Enttäuschung erfahren, aber darüber zu sprechen lohnt nicht, da das Pumpen der nöthigen Menge von Wasser wirklich nicht allzu viel kostet, selbst wenn man es zur Abkühlung des erwärmt Wassers vermittelst Gradirung mehrfach ausüben müsste.

Meyer erkennt die Wirksamkeit des „Plattenthürmes“ als Reactionsapparat mit aller Entschiedenheit an und will ihn ja

selbst neben seinen runden Kammern verwenden. Aber unbegreiflich ist es, dass er der indirekten Kühlung durch seine Einhänge-röhren eine grössere Wirkung zuschreibt, als der durch directe Berührung der Gase mit kalter Säure im Plattenthurm erzielten Kühlung. Wie kommt er zu dem Aus-spruch: „Durch die Wärmeabgabe an die Rieselflüssigkeit allein ist auch kein grosser Effect zu erzielen“? Es giebt doch überhaupt keine wirksamere, auch bei den Gradirungsanlagen und sonst wo immer möglich verwerthete Vorrichtung zum Wärmeaustausch als die directe Berührung von Gas und Flüssigkeit, beide im Zustande möglichster Vertheilung und mit der Möglichkeit der Dampfbildung aus der Flüssigkeit. Und wie kann Meyer behaupten, dass die Dampf-bildung nur gering sei, weil die Temperatur im Plattenthurm unter 100° bleiben müsse? Geben denn im Gasstrome Flüssigkeiten nicht weit unter ihrem Siedepunkte massenhaft Dämpfe ab, wie es z. B. jede Salzpfanne und jede Gradiranlage zeigt?

Die beste Widerlegung einer irrigen An-sicht ist immer die Beobachtung wirklicher Thatsachen. Nun, diese haben gezeigt, dass die Plattenthürme, wie man mir mittheilt, die Gase auch schon im Anfange der Systeme, wo sie bis 80° warm sind, sehr leicht auf 40 bis 50° C. abkühlen, wobei natürlich der entste-hende Dampf dem Systeme zu Gute kommt. Wenn diese Thürme nicht, neben ihrer Wirkung als Anprallflächen und Mischapparate, welche die Schwefelsäurebildung intensiv steigert (es sind eben „Contactapparate“ im eigentlichsten Sinne!), gleichzeitig auch durch Berieselung abgekühlt werden, so muss, nach den von mir schon 1889 ausgesprochenen theoretischen Anschauungen, die Reaction durch die zu hohe Temperatur viel zu früh zum Stillstand kommen. Gerade die Berieselung ist, wie ich es ja immer hingestellt habe, einer der wichtigsten Punkte bei der Erfindung dieses Systems, was auch die Erfahrung vollständig bestätigt hat. Also die Plattenthürme sind nicht schlechtere, sondern in jedem Betracht bessere und beiläufig für gleiche Leistung auch weitaus billigere Kühlapparate als die Meyer'schen Kühlrohren, die ja eine andere Anwendungsart als jene, nämlich in der Blei-kammer selbst, haben und an diesem Orte jedenfalls recht nützlich sein können, wenn auch vielleicht ziemlich dasselbe durch Kühlshähte mit Luftkühlung erreicht werden kann.

Meyer sagt, ohne dafür Gründe anzu-führen, es werde nicht möglich sein, aus Plattenthürmen allein ein System zu con-struiren, sie seien aber vortheilhaft zur Er-

gänzung des übrigen Apparates zu benutzen. Ich glaube, dass denn doch noch nicht das letzte Wort über die Darstellung von Schwefelsäure in Thürmen allein gesprochen worden ist. Eine Neuerung von ähnlicher Tragweite wird wohl in allen Gebieten erst viele Misserfolge erfahren müssen, ehe sie sich zu vollem Erfolge durchringt. Unleugbar sind ja, wie alle früheren Versuche der Art, auch die neueren Thurmapparate von Barbier und von Staub als unbrauchbar erkannt worden. Das hat vielleicht zum Theil gerade daran gelegen, dass man bei ihrer Construction aus naheliegenden Gründen dem Plattenthurm aus dem Wege gehen wollte und musste, und dadurch zu unvollkommenen Apparaten gelangte. Ich kann absolut keinen Grund einsehen, warum bei richtiger Construction und Behandlungsweise die bis zu einem gewissen Grade, wie allgemein anerkannt, schon gelungene Verringerung des Reactionsraumes nicht noch viel weiter getrieben werden sollte. Es ist leicht zu verstehen, wenn man sich dem oben hingestellten Ziele besser nur schrittweise nähern will, um Fehlschläge zu vermeiden. Dieser Weg ist ja schon längst beschritten worden; es bestehen nun schon eine ganze Anzahl von Fabriken, die mit Plattenthurmen vorzügliche Resultate erzielen. Vorläufig würde man allerdings sicherer gehen, mit einer kleinen Bleikammer anzufangen, und ich meinerseits würde auch eine Tangentialkammer für diesen Zweck sehr gern anwenden. Aber ich würde dann die Thürme zur Hauptsache, die Kammer zur Nebensache machen, während Meyer, wie ich es ihm als Erfinder gar nicht verarge, das umgekehrte Verhältniss vorzieht. Wenn dann ein Fabrikant dazu übergehen will, auch die erwähnte kleine Bleikammer fortzulassen, so wird er vermuthlich bei intelligenter Durchführung des Versuches das Ziel einer völligen Beseitigung der Bleikammern erreichen, und dann könnte man allerdings mit Grund von einer „Reform“ sprechen.

Zürich, Januar 1902.

### Die Ausstellung für Spiritusindustrie in Berlin.

Von Dr. O. Mohr.

Im Institut für Gährungsgewerbe, Berlin N., Seestrasse, wurde am 8. d. M. die Ausstellung für Spiritusindustrie eröffnet, nachdem sie schon am Tag zuvor von S. M. dem Kaiser und I. M. der Kaiserin einer eingehenden Besichtigung unterzogen worden war. In erster

Linie zeigt die Ausstellung natürlich die Fortschritte im Brennereimaschinenbau und in der Anwendung des Spiritus für Beleuchtungszwecke und zum Motorenbetrieb. Maischdestillirapparate, Maisch- und Kühlapparate, Maischentschaler, Malzmühlen, Kühler verschiedenartigster Construction, Maischpumpen, Alkoholmesserr, Dephlegmatoren und all die kleineren Hülfsapparate, deren die Spiritusfabrikation benötigt, werden Seitens der bedeutendsten und leistungsfähigsten Firmen in reicher Zahl vorgeführt. Geradezu erstaunlich sind die Anstrengungen, die die Lampenindustrie gemacht hat, Spiritusglühlampen zu schaffen, die erfolgreich namentlich mit der Petroleumbeleuchtung concurriren können. Lampen von 25—500 Hefnerkerzen sind vertreten, und gerade beide Extreme, die Piccololampe der Actiengesellschaft für Spiritusbeleuchtung und Heizung, Leipzig, und die lichtstarken Lampen der Deutschen Gasglühlampengesellschaft, der Firma J. Spiel, Berlin, und der Firma L. Heinrichsdorff, Berlin, zeichnen sich durch sehr sparsamen Brennmaterialverbrauch aus. Die 500 Kerzen starken Lampen letztgenannter Firmen dürften sich vor Allem zur Beleuchtung von Fabrikräumen eignen, denen elektrisches Bogenlicht nicht zu Gebote steht. Ebenso erfolgreich sind die Bemühungen gewesen, Spiritus als Betriebsmaterial für Motoren zu verwenden an Stelle von Benzin und Petroleum. Bei den heutigen Spirituspreisen sind die Betriebskosten von Spiritusmotoren nicht höher wie die von Petroleum- resp. Benzimotoren. Dass unter diesen Umständen auch der Bau von Spiritusautomobilen grosse Fortschritte gemacht hat, darf nicht Wunder nehmen, ein Lastwagen unserer Verkehrsstruppen, Fass-, Flaschenbier-, Personenbeförderungswagen mit Spiritusbetrieb, sowie ein Boot mit Spiritusmotor führen diese Fortschritte vor Augen. Hier sind ferner noch zu erwähnen zwei Spirituslocomotiven für Feldbahnen der Dürrmotorengesellschaft Berlin und der Motorenfabrik Oberursel, die in Betrieb vorgeführt werden.

Zahllos und namentlich für die Hausfrau interessant sind die vielseitigen Verwendungsformen des Spiritus für häusliche Zwecke. Spiritusheizöfen, Kochapparate, Thee- und Kaffeemaschinen, Hartspiritus für den bequemen Transport, Kaffeeröster, Plattenheitzer, Löthapparate, Frisirlampen sind in reicher Anzahl und in verschiedenartigster Construction und Ausführung vertreten.

Auch die Chemie ist auf der Ausstellung nicht vergessen. Seitens der Deutschen Stärke-Verkaufsgenossenschaft ist eine Anzahl Stärkezucker-, Stärkesyrup-, Dextrin- und Couleur-