

zahl von Hülfskräften nicht mehr zu bewältigen sei, darf kein Hinderungsgrund sein, denn die Stationen, welche ihre Aufgaben wissenschaftlich und ernst nehmen, deren Leitern es darum zu thun ist, die Wahrheit zu erforschen und der Brau- und Malz-industrie zu dienen, dürfen vor erhöhter Arbeitslast nicht zurückschrecken.

Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

Von Dr. Fr. Riedel.

Versuche, die Gesetze der physikalischen Chemie auf technische Probleme anzuwenden, sind heutzutage sehr häufig. Allerdings gelangen nur wenige dieser Versuche zur Publication und noch weniger haben zu praktisch brauchbaren Ergebnissen geführt. Der allgemeine Misserfolg liegt weniger an der Unvollständigkeit der vorhandenen Theorien als daran, dass die theoretischen Begriffe dem heutigen Techniker, der sie meist durch Selbststudium in seiner karg bemessenen Mussezeit erworben hat, noch zu ungeläufig sind, um in seiner Hand ein brauchbares Werkzeug zu sein.

Man kann es daher nur begrüssen, wenn eine jede verfehlte Anwendung der obigen Gesetze einer scharfen, aber sachlichen Kritik unterzogen wird, um die begangenen Irrthümer zu corrigiren und dadurch beizutragen, ein grösseres Verständniss dieser für die Technik immer wichtiger werdenden Gesetze zu verbreiten.

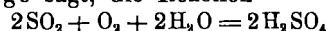
Vor Kurzem hat sich Th. Meyer¹⁾ bemüht, das Massenwirkungsgesetz auf den Bleikammerprocess anzuwenden. Trotz des richtig eingeschlagenen Weges ist es ihm nicht gelungen, zu Resultaten vorzudringen. Seine Arbeit ist alsbald von Lunge einer scharfen Kritik unterzogen worden. Leider ist aber Lunge selbst in der Begründung seiner Ansichten unglücklich gewesen, so dass es nötig ist, noch einmal auf die Angelegenheit zurückzukommen.

Das Massenwirkungsgesetz in der Form, in der es auf Gleichgewichtszustände angewendet wird, darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Die in der Gleichung vor kommende Constante, die sog. Gleichgewichtsconstante, ist eine Function von Druck, Temperatur und Art der reagirenden Bestandtheile. Sie ist aber keine von der Concentration der auf einander wirkenden Stoffe abhängige Grösse, wie Meyer²⁾ irrthümlich

meint. Ebenso irrig ist aber auch die Ansicht Lunge's, dass man aus diesem Ge setze das Temperaturoptimum einer betrachteten Reaction berechnen könne^{3).}

Befinden sich bei gegebener Temperatur in einer homogenen Phase n Stoffe (Ausgangs- und Endproducte zusammen) im Gleichgewichte und schreibt man die Concentration von $n - 1$ Stoffen willkürlich vor, so kann man mit Hülfe der durch einen Versuch bestimmten Gleichgewichtsconstanten die Concentration des n ten Stoffes berechnen. Das ist viel, aber auch alles, was das Massenwirkungsgesetz leistet.

Lunge sagt, die Reaction



sei bei der Kammer temperatur nicht umkehrbar⁴⁾ und daher auch das Massenwirkungsgesetz nicht anwendbar, da dieses ja nur für umkehrbare Vorgänge gelte. Der erste Theil dieses Satzes ist zweifellos richtig, der zweite nur dann, wenn man das Wort „umkehrbar“ richtig versteht. Dass aber Lunge das Wort falsch aufgefasst hat, geht aus seiner Ansicht hervor, dass die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf nicht umkehrbare Vorgänge, insbesondere auf den nicht umkehrbaren Bleikammerprocess vollständig werthlos sei.

„Umkehrbare“, d. s. sich von selbst umkehrende Veränderungen, giebt es in der Natur überhaupt nicht. Wenn also das Massenwirkungsgesetz angewendet wird, so wird es immer auf nicht umkehrbare Reactionen angewendet. Der Grad der Nichtumkehrbarkeit der Reactionen ist freilich von Fall zu Fall verschieden gross. Wie gross oder wie klein er ist, das kann man einer Reaction nicht ansehen, das muss man probiren. Ist der Grad der Nichtumkehrbarkeit klein, so kann man durch Beobachtung auch nur eines Gleichgewichtszustandes, mit Hülfe des Massenwirkungsgesetzes, alle Gleichgewichtszustände ziemlich genau beschreiben, die bei derselben Temperatur eintreten müssen, wenn man die Concentration der einzelnen Componenten verändert. Im wissenschaftlichen Jargon sagt man dann, die Reaction sei „umkehrbar“. Je grösser der Grad der Nichtumkehrbarkeit ist, desto weniger genau stimmt die Rechnung mit der Beobachtung. Die Reaction ist „nichtumkehrbar“. Der übliche Wortlaut bringt es mit sich, dass leicht vergessen wird, dass auch in letzterem Falle die allgemeinen Beziehungen des Massenwirkungsgesetzes bestehen bleiben und dass dieses Gesetz, auch auf

¹⁾ D. Zeitschr. 1901, 1245.
²⁾ D. Zeitschr. 1901, 1247.

³⁾ D. Zeitschr. 1902, 151.
⁴⁾ D. Zeitschr. 1902, 147.

nicht umkehrbare Vorgänge angewendet, wenigstens zur ersten Orientirung vortreffliche Dienste leisten kann. Die scharfe Fassung des Begriffs „umkehrbar“ ist also keine blosse Haarspaltereи, wie es vielleicht Anfangs scheinen konnte.

Mathematisch unterscheiden sich die beiden Fälle der Umkehrbarkeit und Nichtumkehrbarkeit durch das Gleichheits- bez. Ungleichheitszeichen. Reagiren die Gase 1, 2, 3 . . . n mit einander und werden ihre Concentrationen durch indicirte C, ihre Umsatzzahlen durch indicirte ν dargestellt, so ergiebt das Massenwirkungsgesetz

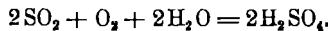
$$1(C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}) = K = f(p, t),$$

wenn die Reaction „umkehrbar“, dagegen

$$1(C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}) < K = f(p, t),$$

wenn die Reaction „nicht umkehrbar“ ist. Der Sachverhalt tritt durch die mathematische Formulirung besonders klar zu Tage.

Betrachten wir jetzt die Reaction



Nehmen wir zunächst an, dass die Reaction in einem geschlossenen Raume bis zum Gleichgewichte abgelaufen ist. In diesem Falle besteht unser System aus 2 Phasen, aus einem Gasgemisch (schweflige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf) und einer Flüssigkeit (verd. Schwefelsäure, welche schwedige Säure und Sauerstoff gelöst enthält). Ist Gleichgewicht eingetreten, so herrscht in jeder Phase Gleichgewicht. Das Gleichgewicht ist kein echtes, sondern ein unechtes. Wir machen zunächst die Hypothese, dass das Gleichgewicht ein echtes ist, dass also der Grad der Nichtumkehrbarkeit der Reaction sehr klein ist. Bezeichnen wir die beim Drucke p und der Temperatur t in der Gasphase herrschenden Concentrationen der Stoffe H_2SO_4 , SO_2 , O und H_2O der Reihe nach mit c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , so ergiebt das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht der Gasphase

$$\frac{c_1^2}{c_2^2 \cdot c_3 \cdot c_4^2} = K.$$

Lunge macht Meyer gegenüber den Einwand, dass Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keinen Dampf bilde⁵⁾, was auf die Behauptung hinauskommt, dass Schwefelsäure unter diesen Umständen keine Dampfspannung besitze. Das ist nicht richtig. Die Dampfspannung mag klein sein, aber vorhanden ist sie doch. Ist sie so gering, dass sie sich bei den Veränderungen des Systems nur unmerklich ändert, so kann sie wie die

Dampfspannung (und daher auch wie die Concentration) eines jeden festen Körpers constant gesetzt werden⁶⁾. Die Gleichgewichtsgleichung nimmt dann die Gestalt an

$$c_2^2 \cdot c_3 \cdot c_4^2 = C.$$

Will man also eine gegebene Menge schwefliger Säure möglichst vollständig in Schwefelsäure verwandeln, so hat man nur die Concentration des Sauerstoffs oder des Wasserdampfs zu erhöhen. Eine Vergrösserung der Wasserdampfconcentration ist wirkamer als eine gleich grosse Vermehrung des Sauerstoffgehalts. Verdoppelt man beispielsweise die Wasserdampfmenge, so genügt bereits ein Viertel der früheren Sauerstoffmenge, um den gegebenen Gleichgewichtszustand aufrecht zu erhalten.

Lassen wir jetzt die Hypothese fallen, dass der Bleikammerprocess umkehrbar sei! Die Gleichgewichtsgleichung geht dann in die Ungleichung über:

$$c_2^2 c_3 c_4^2 < C.$$

Während wir vorher bei gegebener Temperatur alle Gleichgewichtszustände voraus berechnen konnten, wenn wir nur einen Gleichgewichtszustand beobachteten, können wir jetzt den Erfolg einer Concentrationsänderung nur noch schätzen. Dass die Schätzung im Falle des Bleikammerprocesses nicht werthlos ist, ergiebt sich daraus, dass die aus der Gleichung hergeleiteten Folgerungen mit den von vielen Praktikern innegehaltenen Regeln übereinstimmen. Man arbeitet also in den Bleikammern mit grossem Wasserdampfgehalte d. h. möglichst verdünnt. Da man aber den Dampfgehalt nicht beliebig steigern kann, so ist ein Überschuss an Sauerstoff unentbehrlich.

In der Gleichung wie in der Ungleichung kommt die Concentration der Schwefelsäure nicht vor. Sie kann daher auf das Gleichgewicht auch keinen Einfluss ausüben. Das ist ein wichtiges Ergebniss und beseitigt einen wohl allgemein verbreiteten Irrthum der Schwefelsäuretechniker, wonach der im Gasgemisch vorhandene Schwefelsäurestaub ein Hemmniss für den Fortgang der Reaction bilden soll. So schreibt z. B. Meyer⁷⁾: „Verstände man es, die Schwefelsäure sogleich im Moment ihres Entstehens niederzuschlagen, so würde der Process in kürzester Zeit total zu Ende geführt sein.“ Und auch Lunge ist derselben Meinung; denn auf Seite 146 äussert er: „Eine solche Verlangsamung, sowie deren von mir gegebene Deutung aus

⁵⁾ Vergl. Ostwald, Grundriss d. Allg. Chemie, 3. Aufl., S. 349.

⁷⁾ D. Zeitschr. 1901, 1247.

unvollkommener Mischung und ungenügender Entfernung des Reactionsproductes entspricht gerade den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes". Wenn gewiegte Säuretechniker über einen derartigen (vermeintlichen) Cardinalpunkt im Unklaren sind und erst durch das Massenwirkungsgesetz eines Besseren belehrt werden, wie kann dann Lunge zu der Behauptung kommen, die Anwendung dieses Gesetzes auf den nichtumkehrbaren Kammerprocess führe zu Phantasiegebilden ohne jede wissenschaftliche Unterlage!

Nach wie vor bleibt es natürlich erstrebenswerth, die Schwefelsäuretröpfchen möglichst rasch niederzuschlagen; aber das Niederschlagen selbst ist ein mechanischer Process, der mit der Geschwindigkeit des chemischen Processes ganz und gar nichts zu thun hat.

Der auffallend scharfe Ton der Lunge'schen Kritik rechtfertigt es, wenn man sich die Äusserungen Lunge's einmal etwas genauer anschaut. In seiner "Soda industrie" schreibt Lunge, wie Meyer auf Seite 278 citirt: "Die gegenseitige Wirkung der in den Bleikammern zusammentreffenden Agentien gehört augenscheinlich zu der Klasse der umkehrbaren Reactionen, deren Richtung im einen oder anderen Sinne durch gewisse specielle Bedingungen bestimmt wird, nämlich durch die Massenwirkung einer oder der anderen im Überschuss vorhandenen Componenten." Wie sehr muss man aber erstaunen, wenn Lunge auf einmal auf Seite 147 sagt: "Erstens sieht er (Meyer) augenscheinlich die Reaction $\text{SO}_3 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ für eine umkehrbare an, was sie doch bei der Maximaltemperatur der Bleikammer absolut nicht ist." Und das thut Lunge, nachdem er auf derselben Seite wenige Zeilen zuvor den bereits angezogenen Ausspruch gethan hat: "Eine solche Verlangsamung, sowie deren von mir gegebene Deutung . . . entspricht gerade den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes." Da hat ja doch Lunge selbst in der von ihm einige Zeilen weiter heftig verurtheilten Weise das Massenwirkungsgesetz angewendet und benutzt es, um etwas gegen seinen Gegner (Loew) zu beweisen! Wie reimen sich diese Widersprüche?

Auf S. 1248 (d. Zeitschr. 1901) redet Meyer von dampf- oder nebelförmiger Schwefelsäure. Jeder wohlwollende Mensch liest: "dampf-richtiger nebelförmiger Schwefelsäure." Lunge versteht das nicht so und hält Meyer eindringlich vor^{b)}, dass sich in einem geschlossenen Raume über Schwefelsäure bei niederen Temperaturen keine Schwefelsäure-

dämpfe bilden (was vom praktischen Standpunkte gesprochen vollkommen richtig ist). Dann fährt Lunge fort: "Ebenso wenig kann in der Kammer vor Bildung der wirklichen Schwefelsäure, H_2SO_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 Zwischenreactionen." Was soll denn das heissen? Durch Berücksichtigung der Zwischenreactionen soll es verständlich werden, dass Schwefelsäure keine Dampfspannung hat und dass in der Bleikammer vor Bildung der wirklichen Schwefelsäure, H_2SO_4 , kein dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid vorhanden gewesen sein kann?! Ich vermag diesen Worten mit dem besten Willen kein Verständniß abzugewinnen. Aus den nachfolgenden Erörterungen geht hervor, dass Lunge gern die Gesetze der chemischen Dynamik auf den Bleikammerprocess angewendet sehen möchte. Prinzipiell lässt sich dagegen nichts einwenden. Zu grossen Illusionen darf man sich jedoch nicht hingeben. In grossen Räumen finden immer mechanische Veränderungen (z. B. Strömungen) statt; Temperatur und Concentrationen sind an verschiedenen Stellen verschieden gross. Alle diese Umstände bedingen es, dass die chemodynamischen Berechnungen nur zu Annäherungswerten führen werden. Vorläufig ist auch die chemische Dynamik noch lange nicht so weit entwickelt, als wünschenswerth wäre. So ist es mit den gegenwärtig bekannten Gesetzen rein unmöglich, das Temperaturoptimum irgend einer Reaction zu berechnen (sofern diese überhaupt ein solches besitzt) und zur Berechnung von Umständen, die ein rasches Niederschlagen des Schwefelsäurestaubs bewerkstelligen, sind sie erst recht unnütz.

Die exakte Naturbeschreibung hat bisher immer mit dem Idealisiren der Erscheinungen begonnen. Es ist eben zweckmässig, mit der Lösung eines leichteren Problems zu beginnen, um hiernach an die Detailbeschreibung heranzutreten. Unzweifelhaft stellt die dynamische Behandlung des Bleikammerprocesses ein viel schwierigeres Problem dar als die statische. Mir ist es daher unverständlich, wie man Jemandem einen Vorwurf daraus machen kann, der, wie Meyer, mit Rücksicht auf die gegebenen Unterlagen und vorhandenen Hülfsmittel die Gleichgewichtslehre auf diese Reaction anwendet, um nachzusehen, ob dadurch was Neues zu erfahren ist. Auch im Grossen muss man ja den Substanzen Zeit lassen, auszureagiren und wenigstens angeähnert den (echten oder unechten) Gleich-

^{b)} D. Zeitschr. 1902, 148.

gewichtszustand zu erreichen. Übrigens ist Meyer die Idealisirung des Kammerprocesses nicht so missglückt, wie Lunge meint.

Geht nämlich ein System aus dem Zustand A in den Zustand B über und ist die Entropieänderung eines etwa benötigten Hülfskörpers gleich Null, so darf man nach thermodynamischen Prinzipien den Hülfskörper aus der Betrachtung ausschalten. Das ist der geniale, von Sadi Carnot stammende Trick, den Lunge ganz übersieht und der die Betrachtung des Bleikammerprocesses so sehr vereinfacht, wenn man die Reaction der Kammergase der ersten Annäherung wegen als „umkehrbar“ auffasst, wenn sie es in Wirklichkeit auch nicht sind.

Es mag ja Lunge schmerzlich berühren, dass man in diesem Falle von seiner an sich sehr schönen Beobachtung von der Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure keinen Gebrauch machen kann. Dafür bleibt ihm der Trost, dass man bei einer zukünftigen chemodynamischen Behandlung des Kammerprocesses wohl unzweifelhaft wird darauf zurückkommen müssen.

Beim Überblicken der Lunge'schen Kritik kann man sich nicht der Ansicht verschliessen, dass die eignen Widersprüche Lunge von der Unzulänglichkeit seiner theoretischen Vorstellungen hätten überzeugen müssen, zumal er sich auch bei Lorenz Raths erholt hat. Hoffentlich ist es mir durch die vorstehenden Zeilen glückt, den schädlichen Wirkungen seiner Kritik mit Erfolg entgegenzuarbeiten!

Iserlohn, im April 1902.

Die neuen Arzneimittel im Jahre 1901.

Erwiderung von Dr. Adolf Jolles, Wien.

In No. 16 dieser Zeitschrift legt Eichengrün in seiner Erwiderung auf meine in No. 14 erschienene Entgegnung merkwürdigerweise auf den Umstand das Hauptgewicht, dass Fersan in mehreren medicinischen Publicationen und Circularen als Eisenpräparat bezeichnet wird. Trotzdem ich das Fersan nur als eisenhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel hingestellt habe, so glaube ich doch, dass nach dem heutigen Stande der Wissenschaft Fersan auch als Eisenpräparat angesprochen werden kann. Denn man bezeichnet ja in der Medicin die Präparate nach ihrer Wirkung, die sie auf den Organismus ausüben. Die Eisenwirkung, die ja bekanntlich in einer Reizwirkung auf die blutbildenden Organe des Menschen besteht, ist nicht proportional der Menge des eingeführten Eisens. Wir wissen, dass von anorganischem Eisen die weitaus grösste Menge mit dem Stuhle abgeht, und nur ein minimaler Theil seine Reizwirkung ausübt und eben deshalb müssen wir relativ grosse Mengen anorganischen Eisens einführen, um diese Wirkung zu erzielen. Aus demselben Grunde müssen auch mit vielen organischen Eisenpräparaten zu diesem Zwecke grosse Quantitäten Eisens dem Organismus zugeführt werden. Wenn nun derselbe Effect mit einem eisenhaltigen Nährpräparat erzielt wird, das nur geringe Eisenmengen enthält, so ist für dasselbe die Bezeichnung Eisenpräparat am Platze. Dass Fersan als eisenhaltiges Acidalbumin diese Reizwirkung auf die blutbildenden Organe ausübt, darüber kann auf Grund der zahlreichen wissenschaftlichen Publicationen aus Kliniken und Krankenanstalten kein Zweifel obwalten.

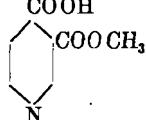
Auf die weiteren Ausführungen Eichengrün's näher einzugehen, halte ich für überflüssig.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wlen.

Mathem.-naturw. Klasse. Vom 17. April 1902.

Prof. Skraup legt eine im chemischen Laboratorium der Grazer Universität ausgeführte Arbeit: Über Cinchomeron- und Apophyllensäure (II. Mittheilung) von K. Kaas vor. Der vor Kurzem vom Verfasser beschriebene saure Ester der Cinchomeronsäure entsteht in guter Ausbeute, wenn die Verseifung des secundären Esters bei sehr niedriger Temperatur mit weniger als der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung durchgeführt wird. Das Silbersalz dieses Esters giebt bei der trockenen Destillation Nicotinsäuremethylester, während das Silbersalz des schon früher bekannten sauren Cinchomeronsäureesters γ -Pyridincarbonsäureester lieferte. Daher besitzt der Ester von Kaas die Formel



Da beide Estersäuren beim Erhitzen Apophyllensäure liefern, so lässt sich die Constitution der letzteren daraus nicht unzweideutig ableiten.

Prof. Bauer übersendet eine im chemischen Laboratorium der Wiener Technischen Hochschule ausgeführte Arbeit: Autoxydationsprodukte des Anthragallols (II. Mittheilung) von M. Bamberger und A. Prätorius. In der ersten Mittheilung wurde eine krystallisierte gelbe Substanz — erhalten durch Autoxydation des Anthragallols — beschrieben, die sich nach eingehender Untersuchung als identisch mit der von Liebermann auf anderem Wege erhaltenen Oxy- α -Naphtochinonessigsäure erwies.

Prof. R. Wegscheider überreicht eine Abhandlung: Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren. Der Verfasser leitet die Constanten der zweiten Dissociationsstufe zweibasischer Säuren aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit ab und erörtert die Abhängigkeit dieser Constanten von der Constitution der Säuren.