

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 24.

## Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

Von G. Lunge.

Über obiges Thema sind in den letzten Monaten mehrere Aufsätze erschienen, darunter auch einer von mir selbst (d. Zschr. 1902, S. 145), in der ich gegen eine frühere Mittheilung von Dr. Th. Meyer (ebend. 1901, 1245) verschiedene Bedenken erhob. Herr Dr. Meyer hat dann (ebend. 1902, 278) die Richtigkeit meiner Beweisführung anerkannt und nur eingewendet, dass eine Stelle in dem (1892 geschriebenen, 1893 herausgekommenen) ersten Band meiner „Soda-fabrikation“ ebenfalls die Wirkung der Agentien in der Bleikammer zu den umkehrbaren Reactionen zähle.

Ich hatte geglaubt, diesen Einwand auf sich beruhen lassen zu können, um die Controverse nicht zu verlängern. Ich könnte ja von vornherein erwidern, dass wir eben in den letzten 10 Jahren in diesen Dingen viel gelernt und klarere Begriffe bekommen haben. Das ist aber gar nicht einmal nöthig, denn ich habe ja schon früher (d. Zschr. 1902, 151) deutlich darauf hingewiesen, dass allerdings die eine der Kammerreactionen (die gerade von Meyer als unwesentlich ausgeschaltet worden war, während sie nach meiner Ansicht eine enorm wichtige Rolle spielt), nämlich die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure mit Wasser, eine eminent umkehrbare Reaction ist, dass dies aber bei der Kammer-temperatur ganz und gar nicht von derjenigen Reaction gilt, die Meyer seinen theoretischen Betrachtungen zu Grunde gelegt hatte, nämlich die alle Zwischenstadien vernachlässigende Gleichung:  $\text{SO}_3 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ , und ebensowenig von der anderen der Zwischenreactionen:  $\text{SO}_3 + \text{O} + \text{NHO}_2 = \text{SO}_3\text{NH}$ .

Der Herr, der neuerdings über jene Frage geschrieben hat (d. Zschr. S. 462), Dr. Fr. Riedel aus Iserlohn, greift zunächst jene Bemerkung von Th. Meyer wieder auf, was ich nun nicht noch einmal zu behandeln brauche; bei genauerem Zusehen hätte er eben nicht zu „staunen“ und die Frage nicht aufzuwerfen brauchen: „wie sich meine Widersprüche reimen“. Dieser Herr tritt aber auch sonst als freiwilliger Vertheidiger Meyer's auf, der allerdings dabei das Gefühl haben wird:

„Gott schütze mich vor meinen Freunden“. Herr Dr. Fr. Riedel rechnet uns ja augenscheinlich beide mit geringschätziger Mitteil zu den Leuten, denen „die theoretischen Begriffe, die sie in ihren karg bemessenen Mussestunden erworben haben, noch zu ungeläufig sind“.

Was mich betrifft, so muss ich zunächst constatiren, dass ich mich in dieses Gebiet nur so weit hineingewagt habe, um die Unrichtigkeit der Beweisführung von Th. Meyer darzulegen, welche Unrichtigkeit ja nach dessen eigenem Zugeständniss und gerade auch nach demjenigen des Herrn Dr. Riedel nicht abzuleugnen ist. Dagegen habe ich auf S. 151 ausdrücklich gesagt, dass ich von dem Versuche, aus den vorliegenden und noch neu zu gewinnenden Daten ein Optimum für Temperatur und Wasserzusatz zu berechnen, abstehen und ihn solchen mit der neueren theoretischen Chemie gut vertrauten Chemikern überlassen müsse, die das Beobachtungsmaterial noch vervollständigen könnten. Das war doch wirklich nicht unbescheiden gesprochen; allerdings hatte ich dabei nicht an Herrn Dr. Fr. Riedel gedacht, dessen Name mir völlig unbekannt war, und über den ich auch aus den Generalregistern der „Berichte“ und des „Centralblattes“ nichts ermitteln kann, was ihn dazu berechtigte, mir in dieser Sache in so geringschätzender Art entgegenzutreten, während er mich selbst an mehreren Stellen eines „ungewöhnlich scharfen Tones“ beschuldigt.

In Ermangelung von Kenntnissen über die Eignung des Herrn Dr. Fr. Riedel als Autorität in der theoretischen Chemie werde ich es mir versagen müssen, ihn als berufenen Corrector für „die Unzulänglichkeit meiner theoretischen Vorstellungen“ anzunehmen. Er weiss ja, dass ich mir auch bei einem Spezialisten in der physikalischen Chemie (R. Lorenz) „Rath geholt“ habe, um jener Unzulänglichkeit abzuholen, und ich kann verrathen, dass meine Ansichten auch bei anderen, sehr bekannten Vertretern der neuesten physikalischen Chemie Beifall gefunden haben.

Nach alledem werden wenige Worte zur weiteren Beantwortung der Antikritik des Herrn Dr. Riedel genügen. Er wirft mir vor, ich habe das Wort „umkehrbar“ falsch

aufgefasst; es gebe eigentlich umkehrbare Veränderungen in der Natur überhaupt nicht, nur „verschiedene Grade der Nichtumkehrbarkeit“. Das ist mir zu hoch; ich verstehe nicht, wie es von einem Nichts verschiedene Grade geben kann, und begnüge mich mit dem sonst allgemein angenommenen Satze, wonach das Massenwirkungsgesetz nur die Gleichgewichtszustände bei umkehrbaren Reaktionen behandelt.

Nach Herrn Dr. Riedel sei es nicht richtig, dass Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Dampfspannung habe; die Spannung möge klein sein, aber vorhanden sei sie doch. Theoretisch ist das nicht zu bestreiten; in Wirklichkeit ist aber eine merkliche Dampfspannung der Schwefelsäure bis weit über die maximale Kammertemperatur nie beobachtet worden; eine auf das hypothetische Vorhandensein einer äusserst geringen Spannung gegründete Theorie ist demnach zwar mathematisch aufstellbar, hat aber für die Praxis wohl kaum einen Werth.

Nach Herrn Riedel wäre die Annahme unrichtig, dass der im Gasgemische vorhandene Schwefelsäurestaub ein Hemmniss für den Fortgang der Reaction bilde. Vorläufig wird aber diese Ansicht von Allen, die sich mit dem Kammerprocess theoretisch oder praktisch beschäftigt haben, getheilt, auch natürlich von Th. Meyer, und der Widerspruch des Herrn Riedel dagegen wird nicht schwer ins Gewicht fallen.

Nach S. 464 Spalte 2 vermag Herr Riedel einem meiner Aussprüche beim besten Willen kein Verständniss abzugewinnen. Ich bedaure das; ich hatte aber für solche Leser geschrieben, die etwas von den Vorgängen in der Bleikammer wissen, und für die man es nicht breitzutreten braucht, dass in der Kammer neben dem Sauerstoff und dem Stickstoff immer auch Wasser zur Reaction kommt, und dabei nie wasserfreies  $\text{SO}_3$ , sondern immer nur wässrige  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gebildet werden kann. Gegenüber der Unterstellung, dass ich gesagt haben soll, nur durch Berücksichtigung der Zwischenreactionen werde es verständlich, dass die Schwefelsäure keine Dampfspannung habe, kann ich nur feststellen, dass kein Wort der Art in meinem Aufsatze steht. Es ist ja leicht, einen Gegner lächerlich zu machen, indem man ihm einen beliebigen Unsinn durch Zusammenstellung zweier ganz getrennter Sätze (die hier nicht einmal unmittelbar neben einander stehen) unterschiebt, aber für schön wird das nicht gehalten.

An derselben Stelle hält mir Herr Riedel auch vor, ein wohlwollender Mensch hätte Meyer's Ausdruck: „dampf- oder nebel-

formige Schwefelsäure“ lesen sollen: „dampf-, richtiger nebelförmige Schwefelsäure“. Ich nahm aber an, dass meinen Lesern die Herrn Riedel vielleicht unbekannte, ausserordentliche Wichtigkeit einer Unterscheidung jener beiden Zustände für die Theorie und Praxis des Bleikammerprocesses recht wohl bekannt sei. Herr Dr. Meyer selbst weiss natürlich ganz genau, dass die neueren Verfahren zur Verminderung des Reactionsraumes grossenteils darauf begründet sind, die Schwefelsäure-Nebel auf mechanischem Wege zur Umwandlung in Tropfen zu bringen, was bei Schwefelsäure-Dämpfen, wenn solche überhaupt vorhanden wären, keinen Sinn hätte.

Dass aus einer statischen Behandlung des Bleikammerprocesses, d. h. bei der Betrachtung eines einzelnen Querschnittes aus einem ca. 100 m langen Systeme, in dem eine fortwährende Zustandsänderung vor sich geht, kaum das richtige Verständniss dieses Processes hervorgehen werde, dass vielmehr dieser Process dynamisch behandelt werden müsse, ist eine Ansicht, die Hurter schon vor 20 Jahren gehabt hat, und die nach der Anmerkung auf S. 148 meiner Abhandlung auch von Lorenz getheilt wird. Wenn man, wie Herr Riedel es will, sich die Aufgabe dadurch vereinfacht, dass man den „genialen Trick“ von Sadi Carnot auf den Kammerprocess anwendet, so wird man sehr grosse Gefahr laufen, wie in anderen Fällen solcher „Vereinfachungen“, auf einen ganz irriegen Weg zu gelangen. Vorläufig giebt uns aber Herr Riedel gar nicht an, auf welchem Wege denn jener Process auch mit dieser Vereinfachung erspriesslich theoretisch behandelt werden könne, wie denn überhaupt seine ganze Antikritik auch nicht ein einziges positives Moment enthält; nicht einmal darüber, inwiefern meine Kritik Meyer's „schädliche Wirkungen“ ausüben könnte, „denen er mit Glück entgegengearbeitet zu haben hofft.“ Da er ja Meyer's Theorie ebensowenig wie ich acceptirt, so kann das doch nur heissen, dass meine Kritik andere Leute von einer theoretischen Behandlung des Kammerprocesses überhaupt abhalten sollte. Das gerade Gegentheil geht aber schon aus der Einleitung meiner Abhandlung, sowie aus vielen anderen Stellen derselben hervor. Auch hier kämpft Herr Riedel wieder nicht mit mir, sondern mit einem von ihm selbst aufgestellten Strohmann, und ich werde mich daher mit ihm überhaupt auf keine weitere Discussion einlassen.

Ich habe ausdrücklich betont, dass die Anwendung physikalisch-chemischer Betrachtungen auf den Kammerprocess sehr wünschenswerth sei. Aber dazu gehört einerseits eine

mehr als oberflächliche Bekanntschaft mit den Gesetzen der physikalischen Chemie; andererseits eine strenge Prüfung, ob diese Gesetze im gegebenen Falle wirklich anwendbar sind, und drittens genügende Bekanntschaft mit den praktischen Verhältnissen des Betriebes, um beurtheilen zu können, ob bei der Anwendung jener Gesetze man den springenden Punkt getroffen habe. Haben die Herren Th. Meyer und Fr. Riedel wirklich allen drei Forderungen entsprochen?

Der eigentliche und deutlich genug ausgesprochene Zweck meiner Abhandlung war wahrlich nicht, wie man nach dem Aufsatze des Herrn Riedel annehmen könnte, eine Befehlung des Herrn Dr. Th. Meyer, den ich persönlich als vorzüglichen Fachmann im Gebiete der Schwefelsäurefabrikation kenne und hochschätze, sondern ein recht bestimmter, motivirter Protest gegen die, nach meiner Wahrnehmung vielfach um sich greifende Anschabung, dass man durch Bezeichnung eines Processes als eines „katalytischen“ die Berechtigung erhalte, nur das Anfangs- und Endstadium zu berücksichtigen und die Zwischenreactionen als nebenschälich zu behandeln — eine Anschabung, die allerdings durch die neueren dieses Gebiet behandelnden theoretischen Arbeiten so hervorragender Chemiker wie Bredig, Haber, Engler und deren Schüler aufs beste widerlegt wird, gegen die man aber auch von anderer Seite recht ausdrücklich Verwahrung einlegen muss.

Zürich, Mai 1902.

### Der Bleikammerprocess im Lichte der physikalisch-chemischen Theorieen.

Von Dr. E. Haagn.

Nachdem die physikalische Chemie vor Kurzem auf dem Gebiete der angewandten Chemie die ersten Erfolge errungen hat, ist es nur freudig zu begrüssen, dass ihre Lehren auch auf andere Probleme angewandt werden, um die Erkenntniss der Vorgänge zu vertiefen. Eine möglichst vielseitige Aussprache wird vor Allem zur Klärung der Frage dienen, welchen Nutzen kann uns die physikalische Chemie bringen und wo hat die experimentelle Erforschung einzusetzen, um die gewonnene theoretische Erkenntniss zu bestätigen und zu erweitern und für die Praxis zu verwerthen. Für den Bleikammerprocess ist diese Frage in dieser Zeitschrift durch Th. Meyer und Lunge in Angriff genommen worden. Da die hierdurch veranlasste Controverse<sup>1)</sup> eher geeignet erscheint, Misstrauen gegen den Werth der physikalisch-

chemischen Forschung zu erzeugen, so halte ich den Zeitpunkt für geeignet, durch Annahme einer hoffentlich recht weitgehenden Discussion Ziele und Bedeutung der physikalischen Chemie für den Bleikammerprocess klarzulegen. Ich kann in dieser Abhandlung nur auf die allgemeinen Grundzüge eingehen und muss mir die detaillierte Behandlung der einzelnen Phasen des Processes auf eine später erscheinende ausführlichere Arbeit aufsparen.

Eine der Hauptforderungen der physikalischen Chemie ist die strenge Angliederung an das Experiment bzw. an die beobachteten Thatsachen. Jede Verallgemeinerung, jede Schematisirung ist nur mit der grössten Vorsicht anzuwenden, da dadurch zu leicht Fehler unterlaufen können. Ebenso ist es mit der Anwendung der Gesetze. Es giebt kaum eine andere Wissenschaft, in der die richtige Fragestellung eine so grosse Rolle spielt, als gerade in der physikalischen Chemie. Eine in letzter Zeit berühmt gewordene Anwendung ist viel öfter falsch ausgelegt als richtig gedeutet worden, trotzdem ihr Schöpfer sie klar ausgesprochen hat.

Es war beim Anhydridverfahren die Frage zu beantworten, welchen Einfluss übt die Verdünnung des Reactionsgemisches mit einem indifferenten Gase auf die schliessliche Ausbeute aus? Das Massenwirkungsgesetz giebt die Antwort „Keinen“. Daraus aber zu schliessen, das Massenwirkungsgesetz würde die ganze Reaction in allen ihren Phasen beschreiben, wäre eben vollkommen falsch. Jedenfalls kann aber das Verfahren, wegen dieses einen Erfolges alle möglichen und unmöglichen Reactionen durch das kritische Filter des Massenwirkungsgesetzes durchzupressen, um vielleicht doch ein Körnchen Wahrheit zu erfischen, nicht als physikalisch-chemische Forschung bezeichnet werden.

Auf die Frage aber, was kann uns die physikalische Chemie überhaupt nützen für die Erkenntnis des Bleikammerprocesses, möchte ich jetzt in einigen kurzen Umrissen die Beantwortung andeuten.

Es ist ja natürlich nicht ganz unrichtig, dass Reactionen, die sich in so grossen Räumen, wie es die Bleikammern sind, abspielen, wohl schwer in ein einziges Formelschema gepresst werden können. Unsere Aufgabe ist es aber, den idealen Grenzfall festzustellen, und dann ist es Sache der Praxis, zu entscheiden, wie weit wir uns mit den heutigen Mitteln demselben nähern und welche Mittel wir eventuell ergreifen

<sup>1)</sup> Fr. Riedel, Zur Theorie des Bleikammerprocesses d. Ztschr. 1902, Heft 19, S. 462.