

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 Controverse¹⁾ 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

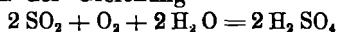
¹⁾ Fr. Riedel, Zur Theorie des Bleikammerprocesses d. Ztschr. 1902, Heft 19, S. 462.

können, um uns unserem Ziele weiter zu nähern.

Bei der Behandlung einer Reaction haben wir uns zunächst die Frage vorzulegen, warum geht dieselbe nicht vollständig vor sich? Das kann zweierlei Gründe haben. Entweder verläuft sie nicht vollständig bis zum Verschwinden der oder wenigstens eines der reagirenden Stoffe, sondern bis zur Herstellung eines bestimmten Gleichgewichtes. Das sind die sogenannten umkehrbaren Reactionen. In diesem Falle kann man die Ausbeute durch Variirung der Mengenverhältnisse der ragirenden Stoffe heben gemäss dem Massenwirkungsgesetze.

Der zweite Fall ist der, dass die Reaction in einer gegebenen Zeit ihren Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht hat. Das trifft auch in vielen Fällen zu, wo die Reaction nahezu vollständig in einem Sinne verläuft, wie es z. B. bei der Bildung von Schwefelsäure der Fall ist.

Nach der Gleichung



müsste diese Reaction nahezu ganz im Sinne von links nach rechts verlaufen, falls sich die Reaction bei nicht zu hoher Temperatur abspielt, z. B. unter 100°, da Schwefelsäure bei dieser Temperatur keine Dissociation im Sinne der obigen Gleichung von rechts nach links zeigt. Die Reaction verläuft aber zu langsam, um in brauchbarer Zeit den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Während der erste Fall in das Gebiet der chemischen Statik gehört, ist es im zweiten Falle die chemische Kinetik, die Aufschluss geben kann, da sie es ist, welche die Veränderungen der Reactionsgeschwindigkeit studirt. Der principielle Unterschied ist der, dass wir für die Reactionen der zweiten Kategorie das Massenwirkungsgesetz nicht anwenden dürfen, da die Reactionsgeschwindigkeit von ganz anderen Factoren beeinflusst wird wie das Gleichgewicht. Vor Allem sind es die sog. Katalysatoren, welche die Reactionsgeschwindigkeit in ausserordentlichem Maasse beschleunigen können. Diese katalytischen Reactionen sind es nun aber gerade, wo die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu Fehlern führen muss, denn dieses bezieht sich nur auf den Gleichgewichtszustand und wird daher nur dann Nutzen bringen können, wenn es sich um eine Reaction der ersten Kategorie handelt. Hier mag noch erwähnt sein, dass sich ein Sprachgebrauch herausgebildet hat, der leicht zu falschen Deutungen Anlass geben kann. Man sagt von Reactionen, die fast nur in einem Sinne verlaufen, sie wären nicht umkehrbar, obwohl sie, wenn auch in unmessbarer Weise, umkehrbar sein müssen, da es sich theoretisch sonst nicht erklären

liesse, dass sie bei höheren Temperaturen thatsächlich umkehrbar werden. Für die Praxis ist aber der Ausdruck insofern vorteilhaft, als er andeutet, dass eine solche Reaction durch Variirung der reagirenden Stoffe gemäss dem Massenwirkungsgesetze nicht wesentlich verändert werden kann.

Der principielle Unterschied zwischen chemischer Statik und chemischer Kinetik ist der, dass letztere auch die Veränderung mit der Zeit berücksichtigt. Für diese spielt aber die Verwendung eines Zwischenkörpers oder Katalysators eine bedeutende Rolle. Wir dürfen daher beim Studium der Reaction diesen nicht einfach ausser Rechnung setzen. Im Gegentheil müssen wir trachten, seinen Einfluss näher aufzuklären.

Kein Ausdruck in der Chemie ist schon so oft missbraucht und falsch gedeutet worden, als der Name „Katalyse“. Katalysator ist ein Körper, der selbst anscheinend unverändert bleibt, nicht das Gleichgewicht einer Reaction verändert, wohl aber die Geschwindigkeit oft sehr wesentlich beschleunigt. Die einfachste Deutung kann vom Standpunkte der Thermodynamik gegeben werden. Nach einem thermodynamischen Satze bleibt die aus einem Processe zu gewinnende Arbeit unverändert, auf welchem beliebigen Wege wir auch die Reaction vor sich gehen lassen.

Wir können beliebig viele Phasen, oder nennen wir diese Zwischenkörper, in den Process einführen; kehren diese wieder in ihr Anfangsstadium zurück, so wird die Entropieänderung des ganzen Processes unverändert bleiben. Oder mit anderen Worten: ein Katalysator ist ein Körper, der einen idealen Kreisprocess innerhalb einer beliebigen Reaction durchmacht und durch seinen Eintritt daher weder das Gleichgewicht noch auch die Entropieänderung irgend wie beeinflusst, wohl aber die Geschwindigkeit. Es ist für uns wichtig, die Reaction in ihren einzelnen Phasen zu verfolgen, um daraus den Einfluss der Mengenverhältnisse sowie der Temperatur studiren zu können.

Wie wir bei der Untersuchung einer solchen Reaction zu verfahren haben, können wir gleich am Bleikammerprocess sehen. Wenn dieser Process ein katalytischer ist, so muss die Stickstoffverbindung, die in den Process eintritt, unverändert austreten im Momente der Schwefelsäurebildung. Dieselbe macht daher zwei Phasen durch: 1. den Eintritt in die Reaction; 2. den Zerfall des Zwischenkörpers. Kann man nun die Reaction so leiten, dass die zweite Reaction nicht verläuft, respective erst auf Zugabe einer weiteren Menge eines reagirenden Stoffes von Neuem wieder eingeleitet wird, so haben wir

dadurch den Zwischenkörper isolirt. Beim Bleikammerprocess ist dies geschehen und die Bildung von Nitrosylschwefelsäure nicht bloss constatirt, sondern auch von Lunge zu seiner bekannten Theorie des Bleikammerprocesses herangezogen worden. Es ist daher diese Theorie vom physikalisch-chemischen Standpunkte nicht bloss als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, sondern sie muss direct die Grundlage der weiteren Forschung bilden. Auf weitere Ausführungen einzugehen, würde hier zu weit führen; wie schon erwähnt, werde ich die daraus folgenden interessanten Schlüsse in einer später erscheinenden ausführlichen Arbeit klarlegen. Greifen wir irgend eine andere Theorie heraus, die eine Reduction der Stickstoffverbindung und erst nachher erfolgende Oxydation annimmt, so müssen wir nicht bloss mit einem Energieverlust, sondern auch, was hier mehr in Betracht kommt, mit einer ausserordentlichen Verzögerung der Reaction gegen ihr Ende rechnen, was thatsächlich nicht der Fall ist. Im Gegentheil findet ja das Fortschreiten der Reaction bei Verwendung mehrerer Kammern ziemlich gleichmässig statt.

Jedenfalls erscheint die Annahme der Bildung von Nitrosylschwefelsäure noch besonders plausibel, da die grosse Reactionsgeschwindigkeit dadurch sehr leicht zu erklären ist, dass der genannte Körper als feste Substanz eine äusserst geringe Dampfspannung besitzt und daher bei seiner Bildung dem Reactionsgemenge entzogen wird. Dass aber durch fortwährendes Entfernen des entstehenden Productes eine Reaction wesentlich beschleunigt und vervollständigt werden kann, ist ein in der Chemie schon längst bekannter Grundsatz.

Der Nutzen der physikalisch-chemischen Forschung wird zweifelsohne in der Erkenntniss der günstigsten Bedingungen der Reaction liegen, während die bisherige Forschung nur Vergleichswerthe für analoge, nur durch die Grösse verschiedene Verhältnisse schuf. Nachdem in neuerer Zeit besonders von Th. Meyer in seinem Tangentialsystem der praktische Erfolg erzielt wurde, dass die Entstehungsbedingungen geändert wurden, so ist es sicher nur wünschenswerth, wenn die theoretischen Grundlagen erweitert werden, um vielleicht weitere Vortheile erringen und den Process zu einem möglichst idealen gestalten zu können.

Jedenfalls sind aber die Einwendungen in der schon citirten Arbeit von Fr. Riedel gegen die Theorie von Lunge ebenso unrichtig, als seine Ausführungen über die physikalisch-chemische Behandlung des Bleikammerprocesses nicht dem jetzigen Standpunkte dieser Wissenschaft entsprechen.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Von Privatdocent Dr. Max Roloff, Halle a/S.
[Schluss von S. 567.]

IV. Einwände gegen die Dissociationstheorie.

Die Beobachtung, dass der Gefrierpunkt des Wassers durch Salze in anderer Weise erniedrigt wird, als durch Rohrzucker, versuchten die Gegner der „allem chemischen Gefühl widersprechenden“ Dissociationstheorie zunächst als Versuchsfehler hinzustellen (J. Traube)¹²³⁾. Eykman¹²⁴⁾ und Arrhenius¹²⁵⁾ wiesen aber nach, dass die Unzuverlässigkeit der Messungen auf der anderen Seite zu suchen war, und auch den anfangs geleugneten Parallelismus der Gefrierpunkt anomalien mit den Leitfähigkeitserscheinungen¹²⁶⁾ mussten die Gegner schliesslich zugeben.

Trotzdem wurde die Theorie der elektrolytischen Dissociation aber nach wie vor auf das Heftigste angegriffen, mit sachlichen Einwänden besonders von J. Traube¹²⁷⁾, mit „Gefühlsgründen“ von vielen, die nicht einmal die Mühe genommen hatten, die Arbeiten von Arrhenius, van't Hoff und Planck zu lesen.

Wenn die Gegner die Dissociationstheorie nicht anerkennen wollten, so mussten zur Erklärung der sie begründenden Erscheinungen andere Hypothesen aufgestellt werden, deren hauptsächlichste hier erwähnt werden sollen.

Dass die Salze in wässriger Lösung mitunter in der Form von Hydraten existieren, ist — freilich erst in neuerer Zeit durch physikalische Untersuchungen — z. B. von Backhuis Roozeboom¹²⁸⁾ — nachgewiesen. Die Hypothese, hierdurch die Gefrierpunkt anomalien zu erklären, ist aber schon von Rüdorff¹²⁹⁾ gemacht worden, und wenn auch seine Rechnungen sich bei der Nachprüfung durch de Coppel¹³⁰⁾ und Raoult¹³¹⁾ als nicht ganz zutreffend erwiesen hatten, wurde sein Grundgedanke doch von Traube und Anderen wieder aufgenommen. Die Hydrattheorie nimmt an, dass jedes Molekül vom Rohrzucker und ebenso von

¹²³⁾ Traube, Ber. 24, 1321.

¹²⁴⁾ Eykman, Ber. 24, 1783.

¹²⁵⁾ Arrhenius, Ber. 24, 2255.

¹²⁶⁾ Traube, Ber. 24, 1853, 1859.

¹²⁷⁾ Traube, Ber. 28, 3519. Dagegen Arrhenius, Ber. 24, 224.

¹²⁸⁾ Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 10, 477 (1892).

¹²⁹⁾ Rüdorff, Pogg. Ann. 114, 63. 116, 55. 145, 599 (1862—71).

¹³⁰⁾ de Coppel, Ann. chim. phys. (4) 28, 366. 25, 502. 26, 98.

¹³¹⁾ Raoult, ebd. (6) 8, 291.