

bers aus Blei theilte uns s. Z. Kreisphysikus Dr. Trost¹⁴⁾ zu Aachen mit, bei welcher 2 Arbeiter und ein Hüttenmeister ihren Tod fanden. Wächter beschreibt 4 Fälle von Arsenwasserstoffvergiftungen, welche auf der Abtheilung des Herrn S.-Rathes Dr. Kästner¹⁵⁾ im Altonaer Stadtkrankenhouse zur Beobachtung kamen und von denen ein Fall tödtlich verlief. Es handelte sich dabei um die Vergiftung von vier Italienern, welche durch Leierkastenspiel und Verkauf von Kinderballons ihr kärgliches Brod verdienten. Der Tod des einen trat nach 9 Tagen ein. Im Jahre 1885 wurde nach Becker eine Arsenwasserstoffvergiftung in Giessen bei einem Gymnasiallehrer constatirt, die ebenfalls zum Tode führte. Dütting theilt uns ferner im Jahre 1888 in seiner Inauguraldissertation Fälle mit, bei denen es sich ebenfalls wie bei Wächter um 6 italienische Drehorgelspieler handelte. Unter gleichen Umständen fielen im Jahre 1901 verschiedene Personen dem Arsenwasserstoff zum Opfer¹⁶⁾. Auch beim Füllen eines militärischen Luftballons sind 2 Infanteristen der Garnison Thorn zu Grunde gegangen. Dieselben, mit der Füllung des Luftschiffes beauftragt, athmeten dabei Arsenwasserstoff ein. Bei beiden erfolgte der Tod durch zunehmende Herzschwäche.

Bei näherer Einsichtnahme der Litteratur ersieht man, dass der Tod in den meisten Fällen bei den Arsenwasserstoffvergiftungen in wenigen Tagen erfolgte, nur in einem einzigen Falle währete die Erkrankung 24 Tage¹⁷⁾; ferner ergiebt sich, dass ungefähr 50 Proc. von Arsenwasserstoffintoxicationen mit dem Tode endigten. Bemerkenswerth ist auch, dass zur Entwicklung von Arsenwasserstoff meist Zink und Schwefelsäure Anwendung fanden. Die Anwendung des Eisens konnte ich nur bei der Füllung des militärischen Fesselballons feststellen. Mit Zinn, welches so vielfach als Reductionsmittel in der Grosstechnik benutzt wird, ist bis jetzt anscheinend keine Vergiftung bekannt geworden. Dieses mag einerseits davon herrühren, dass die Bildung von Arsenwasserstoff weniger prompt erfolgt, andererseits mag dieses wohl auch darauf zurückzuführen sein, dass die Einrichtungen in der Grossindustrie weit zweckentsprechender sind als die der Hausindustrie, wozu man das Füllen der Kinderballons rechnen muss.

Sollte die feststehende Thatsache, dass durch Füllen derartiger Ballons schon manches

¹⁴⁾ Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin Bd. 18, S. 272, 1873.

¹⁵⁾ Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin Bd. 28, S. 251, 1878.

¹⁶⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 766.

¹⁷⁾ Taylor, die Gifte S. 336.

Menschenleben zu Grunde ging, vielleicht nicht Veranlassung geben zu schärferen Vorschriften in dieser Hinsicht? Unnöthig erschienen mir solche nicht, schon deswegen nicht, weil hie und da Säuren mit hohem Arsengehalt in den Handel kommen. Durch eine stete Controle von Seite des Staates würden sich diese Gefahrquellen ohne Zweifel vermindern lassen. Selbstverständlich wäre es zu weitgehend, jede Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure zu beanstanden, welche geringe Spuren von Arsen enthält. Es wird jedenfalls ein gewisser Arsengehalt event. zuzulassen sein, aber diese Grenze ist auf ein Minimum herabzudrücken und die Anwendung solcher Säuren vielleicht nur in ganz bestimmten Fällen zulässig.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die Theorie des Bleikammerprocesses.

Von Dr. Fr. Riedel.

Vor einiger Zeit hatte ich versucht¹⁾, durch Besprechung einer von Herrn Professor Lunge verfassten Kritik einen Beitrag zur Klärung gewisser physikalisch-chemischer Grundbegriffe zu liefern, die offenbar von ihm und anderen Chemikern unrichtig aufgefasst worden waren. Mein Artikel hat den Widerspruch der Herren Professor Lunge²⁾ und Dr. E. Haagn³⁾ herausgefordert und sehe ich mich dadurch veranlasst, auf die Erörterungen beider Herren näher einzugehen.

Zunächst recapitulire ich, dass die Veranlassung zu der seit mehreren Monaten bestehenden Controverse der Umstand gewesen ist, dass Herr Dr. Th. Meyer versucht hatte, das Massenwirkungsgesetz auf den Bleikammerprocess anzuwenden. Während nun Herr Professor Lunge die Möglichkeit der Anwendbarkeit dieses Gesetzes verneinte und einer statischen Behandlung des Processes von vornherein jede Berechtigung absprach, suchte ich das gerade Gegentheil zu beweisen.

Zu diesem Zwecke gab ich zunächst eine meiner Meinung nach kurze und genaue Definition der Begriffe „umkehrbar“ und „nicht umkehrbar“. Sodann stützte ich mich auf den auch schon von Herrn Dr. Meyer stillschweigend benutzten Satz, dass ein Katalysator keinen Einfluss auf den schliesslichen Gleichgewichtszustand eines reagirenden Systems ausübe. Schliesslich baute ich auf jenes Fundament, welches wir Guldberg

¹⁾ D. Ztschr. 1902, 462.

²⁾ D. Ztschr. 1902, 581.

³⁾ D. Ztschr. 1902, 583.

und Waage, Horstmann und Nernst verdanken. Ich nahm an, dass die in der Kammer vorhandene flüssige Schwefelsäure eine gewisse, wenn auch kleine Dampfspannung besäße, mit der sie am Gleichgewicht in der Gasphase betheiligt sei. Diese Annahme mag wohl Manchem auf den ersten Blick absurd erschienen sein. Indess haben die Arbeiten einer langen Reihe hervorragender Männer gezeigt, dass es durchaus nicht unrationell ist, mit unmessbar kleinen Mengen eines Stoffes in einer Gasphase zu rechnen. Ostwald schreibt hierüber auf S. 349 seines Grundrisses der Allgemeinen Chemie (3. Aufl.): „Andrerseits hat die principielle Annahme, dass alle Stoffe in einem bestimmten, wenn auch häufig äusserst kleinen Betrage flüchtig sind, in ihren Consequenzen noch in keinem Falle zu irgend welchen Widersprüchen mit der Erfahrung geführt, so dass man sich ihrer mit Vertrauen zu weiteren Anwendungen bedienen kann“.

Mein Aufsatz hat leider nur theilweisen Erfolg gehabt. In der von Herrn Professor Lunge geschriebenen Erwiderung kann man nämlich u. A. lesen: „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“. Wiewohl sich also die Annahme sehr kleiner Spannungen bisher in allen Fällen bewährt hat, glaubt doch Herr Professor Lunge gerade auf Grund dieser Annahme schliessen zu müssen, dass die Wahrscheinlichkeit sehr klein sei, hieraus fliessende Folgerungen könnten für die Praxis von Werth sein. Nebenbei enthalten die citirten Worte das Zugeständniss, dass meine mathematischen Darlegungen richtig sind. Ein Resultat derselben war, wie ich erinnere, dass vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes der Schwefelsäurestaub in der Kammer kein Hemmniss für den Fortschritt der Reaction der Kammergase bilden kann. Dieses Resultat einwandsfreier Überlegungen steht im krassen Widerspruche zu dem, was die Säuretechniker bisher geglaubt haben. Solche Widersprüche zwischen Theorie und Praxis haben immer ihr Gutes. Entweder lassen sie eine Unrichtigkeit oder eine Unvollständigkeit im theoretischen Ansatz vermuten oder sie weisen auf eine falsche Deutung technisch richtig beobachteter That-sachen. Herr Professor Lunge hält mein Ergebniss für falsch. Er sucht auch die Unrichtigkeit desselben zu beweisen, aber nicht etwa dadurch, dass er einen Fehler im Ansatz findet, sondern durch den Hinweis auf

die gegentheilige allgemeine Ansicht der Säuretechniker. Ich kann daher den Beweis des Herrn Professor Lunge nicht anerkennen, und da es ihm nicht gelungen ist, mir einen Fehler nachzuweisen, so werde ich mich meinerseits bemühen, plausibel zu machen, dass es sich hier thatsächlich um eine falsche Erklärung an sich richtig beobachteter Erscheinungen handelt.

Indem ich das thue, wage ich mich auf das Gebiet der Schwefelsäureindustrie nur so weit, als es dem Theoretiker verstatte ist. Die Absicht, ein technisches Problem zu lösen, habe ich diesmal ebenso wenig wie früher. Ich betone das ausdrücklich, weil man aus den Bemerkungen des Herrn Professor Lunge das Gegentheil entnehmen muss. Mir liegt nur daran, die Tragweite physikalisch-chemischer Begriffe auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation darzuthun. Dem Fachmann muss ich es überlassen, hieraus die Consequenzen zu ziehen. Bevor ich jedoch an meine Aufgabe herantrete, habe ich noch einige Einwände zu discutiren.

Auf Seite 463 d. Ztschr. hatte ich aus der Ungleichung des Massenwirkungsgesetzes oder mit anderen Worten durch die Anwendung dieses Gesetzes auf den nicht umkehrbaren Bleikammerprocess das eben citirte und von Herrn Professor Lunge nicht widerlegte Resultat hergeleitet, dass der Schwefelsäurestaub in der Kammer kein Hemmniss bilde für den Fortschritt der Reaction der Kammergase. Im Allgemeinen ist es ja nicht möglich, aus einer thermodynamischen Ungleichung ein eindeutiges Ergebniss herzuleiten. Wenn sich aber einmal die Gelegenheit bietet, so darf man sie sich nicht durch unvorsichtiges Schematisiren entgehen lassen. Das wollte ich zum Ausdruck bringen, als ich Herrn Professor Lunge, der doch das Schematisiren auch so sehr verurtheilt, unter theilweiser Benutzung seiner eigenen Worte sagte: „Wie kann dann Lunge zu der Behauptung kommen, die Anwendung dieses Gesetzes auf den nicht umkehrbaren Kammerprocess führe zu Phantasiegebilden ohne jede wissenschaftliche Unterlage!“

In Verkennung des wesentlichen Punktes erblickt Herr Professor Lunge in meinen Darlegungen die Unterstellung, dass seine „Kritik andere Leute von einer theoretischen Behandlung des Kammerprocesses überhaupt abhalten sollte“. Das war nie meine Absicht! Wohl habe ich aber gefürchtet, dass seine Kritik diese schädliche Wirkung ausüben könnte.

Wer meine Darlegung als richtig anerkennen soll, muss die Begriffe „umkehrbar“ und „nicht-umkehrbar“ gründlich erfasst

haben. Sie gehören zu den schwierigsten der Thermodynamik⁴). Definitionsgemäss kann es nur umkehrbare und nicht-umkehrbare Vorgänge geben. In Wirklichkeit sind umkehrbare Vorgänge, d. s. solche, bei welchen das sich verändernde System von selbst in seinen Anfangszustand zurückkehrt, nie beobachtet worden. Ihre Existenz würde auch dem Satze vom zureichenden Grunde widersprechen und die Construction eines *perpetuum mobile* zweiter Art ermöglichen⁵). Von selbst verlaufende Vorgänge sind also immer nicht-umkehrbar. Das schliesst nicht aus, dass sie durch Aufwand von Arbeit rückgängig gemacht werden können. In der That ist dies immer möglich. Nur ist dieser Aufwand bei den verschiedenen Processen verschieden gross. Er misst geradezu die Entfernung des eingetretenen Zustandes von der Umkehrbarkeit. Es ist daher ganz sachgemäss und der mathematischen Behandlung entsprechend, wenn man von verschiedenen Graden der Nichtumkehrbarkeit redet.

Mit Bezug auf dieses Wort schreibt nun freilich Herr Professor Lunge⁶): „Das ist mir zu hoch; ich verstehe nicht, wie es von einem Nichts verschiedene Grade geben kann“. Offenbar will Herr Professor Lunge damit sagen, das von mir gewählte Schlagwort sei unglücklich gebildet. Ich habe mir seine Bemerkung reiflich überlegt, konnte mich aber von ihrer Stichhaltigkeit nicht überzeugen. Wenn Philosophen den Gegenstand ihres Nachdenkens eintheilen in das „Ich“ und „Nicht-Ich“, so besteht doch wohl für Niemand ein Zweifel, dass das „Nicht-Ich“ eine Mannigfaltigkeit darstellt, also ein Etwas, das verschiedene Grade aufweist. Auch in der Chemie ist es von Alters her üblich, die Grundstoffe einzuteilen in Metalle und Nichtmetalle. Hier gibt schon die Mehrzahl des Worts Nichtmetall an, dass Alles, was nicht ein Metall ist, eine Vielheit darstellt, an der man eben viele Grade unterscheiden kann. Natürlich hätte ich, was sich allerdings der üblichen mathematischen Behandlung nicht genau anschliesst, von verschiedenen Graden der Umkehrbarkeit reden können. Aber dann hätte man mir ebenso gut den Einwand machen können: Das ist mir zu hoch; ich verstehe nicht, wie eine Einheit als eine Vielfältigkeit erscheinen kann!

In den vorstehenden Erörterungen habe ich noch einmal die Grundlagen meiner theo-

retischen Auseinandersetzungen beleuchtet. An dieser Stelle muss ich jedoch etwas nachholen, was ich in meinem ersten Aufsatze versäumt habe. Auf S. 148 schreibt Herr Professor Lunge in Bezug auf das Schlagwort Katalyse: „— man glaubt, die Erforschung der Zwischenreactionen vernachlässigen zu können, um nur den Anfangs- und Endstadien nachzugehen.“ Ein gewisses Gefühl hielt mich damals ab, an diese Worte das Messer der Kritik anzulegen. Ich bedaure das; denn auf Seite 583 kann man wiederum lesen: „Der eigentliche und deutlich genug ausgesprochene Zweck meiner Abhandlung war . . . ein recht bestimmter, motivirter Process gegen die nach meiner Wahrnehmung vielfach um sich greifende Anschauung, dass man durch Bezeichnung eines Processes als eines „katalytischen“ die Berechtigung erhalte, nur das Anfangs- und Endstadium zu berücksichtigen und die Zwischenreactionen als nebensächlich zu behandeln. Dem gegenüber möchte ich feststellen: Wenn ein System aus dem Zustand A in den Zustand B übergeht, so kann man sich immer drei Fragen vorlegen: 1. Welches ist der Bewegungszustand des Systems in einem gegebenen Momente während der Veränderung? 2. Welche Umstände müssen vorhanden sein oder können sich gegenseitig ersetzen, damit der ursprüngliche oder erreichte Zustand erhalten bleibt? (In der Ausdrucksweise von Herrn Professor Lunge würde man fragen müssen: Wodurch unterscheidet sich der Anfangs- vom Endzustande?) 3. Auf welchem Wege hat der Übergang aus A in B stattgefunden?

Die Beantwortung der ersten Frage führt zu einer dynamischen, die der zweiten zu einer statischen, die der dritten zu einer kinematischen Beschreibung. Kein Mensch kann behaupten, dass nur die eine oder die andere Frage zulässig sei. Die vollständige Kenntniss einer Erscheinung erfordert die Erledigung sämmtlicher Fragen.

Jeder Chemiker ist daher berechtigt, jede chemische Reaction je nach seinem Geschmack statisch, dynamisch oder kinematisch zu untersuchen, gleichgültig, ob sie katalytisch beeinflusst ist oder nicht. Greift er zur statischen Behandlung, so kann er nicht blass, sondern muss sogar eventuelle Zwischenreactionen als quantité négligeable unberücksichtigt lassen.

Gleichzeitig mit Herrn Prof. Lunge hat auch Herr Dr. E. Haagn Einspruch gegen meine Auseinandersetzungen erhoben. Seine Ausführungen enthalten eine Reihe bedenklicher Fehler. Einer derselben, den er durch unkritisches Lesen der Abhandlung von

⁴⁾ P. Duhem, *Mécanique chimique*, Tome I, p. 56.

⁵⁾ F. Wald, *Die Energie und ihre Entwertung*.

⁶⁾ D. Ztschr. 1902, 582.

Knietsch entnommen hat, ist von ihm inzwischen auf Veranlassung Anderer selbst corrigirt worden. Ich gehe darauf nicht weiter ein.

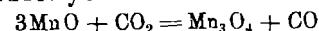
In den einleitenden Worten seines Aufsatzes äussert sich Herr Haagn wie folgt: „Es giebt kaum eine andere Wissenschaft, in der die Fragestellung eine so grosse Rolle spielt, als gerade in der physikalischen Chemie“). Nun, die Fragestellung wird wohl in jeder Wissenschaft von gleich grosser Bedeutung sein. Trotz seiner richtigen Überzeugung gelingt es ihm aber nicht, falsche Fragen zu vermeiden. Schon auf der folgenden Spalte hört man von ihm: „Bei der Behandlung einer Reaction haben wir uns zunächst die Frage vorzulegen, warum geht dieselbe nicht vollständig vor sich?“ Hier ist die Fragestellung unbedingt falsch. Wenn sie richtig wäre, könnte man auch fragen: warum ist das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder warum ist die anziehende Kraft zwischen zwei Körpern proportional ihren Massen und umgekehrt proportional dem Quadrat ihres Abstands?

In der That beantwortet Herr Haagn auch gar nicht die gestellte Frage, sondern eine andere; nämlich: Was lässt sich im Allgemeinen über den Verlauf einer Reaction sagen? Man erfährt: „Entweder verläuft sie nicht vollständig bis zum Verschwinden der oder wenigstens eines der reagirenden Stoffe, sondern bis zur Herstellung eines bestimmten Gleichgewichts. Das sind die sogenannten umkehrbaren Reactionen Der zweite Fall ist der, dass die Reaction in einer gegebenen Zeit ihren Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht hat“.

Abgesehen von der missglückten Gegenüberstellung ist die Behauptung, unvollständig verlaufende Reactionen seien umkehrbar, ein sehr grosser Irrthum. Wer jemals in einem Fabrikslaboratorium vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus über technische Probleme gearbeitet hat, dem ist es sehr geläufig, dass eine unvollständig verlaufende Reaction auch nicht-umkehrbar sein kann.

Wenn Herr Haagn sich die Mühe nimmt, die Litteratur zu studiren, so wird er sich bald eines Besseren belehren. Ich begnüge mich, folgende Worte Helm's⁸⁾ zu citiren: „Die Umkehrbarkeit der Erscheinung ist aber nothwendige Bedingung für die Anwendung der Theorie. Dass Kalkspath von 450° C. an Kohlendioxyd abgibt, ist eine bekannte Dissociationserscheinung Aber der chemisch analoge Zerfall des

Mangancarbonats bei höheren Temperaturen gehört nicht hierher (Ostwald), weil das entstandene Oxydul das Kohlendioxyd nach der Formel



reducirt und somit der Vorgang nicht-umkehrbar ist“.

Einen Unterschied zwischen Katalysator und Zwischenkörper macht Herr Haagn ebenso wenig wie Herr Professor Lunge. Vielleicht ist es hierauf zurückzuführen, dass er die von Ostwald gegebene Definition eines Katalysators durch folgende ersetzt: „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“. Dieser Satz bezieht sich auf die Arbeit, die im Maximum bei umkehrbaren Vorgängen gewonnen werden kann, die zwischen denselben Temperaturen verlaufen. Was dieser Satz hier soll und in welcher Beziehung er zum Begriff eines Katalysators steht, ist mir unerfindlich. Vielleicht findet ein Schmiermittel auch seine einfachste Deutung vom Standpunkte der Energetik. Nach dem Energieprincip verwandelt sich ja Arbeit durch Reibung in einen gleich grossen Betrag Wärme!

Auch die zweite von Herrn Haagn gegebene Definition eines Katalysators ist so unglücklich als die erste: „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 irgendwie beeinflusst, wohl aber die Geschwindigkeit“. Wenn ein Vorgang seine Geschwindigkeit ändert, so ändert sich hierbei im Allgemeinen auch die Entropiezunahme. Sehr ausführlich spricht sich hierüber Wiedeburg aus⁹⁾. Die Entropiezunahme dS eines Vorganges kann Null sein, sowohl wenn seine Geschwindigkeit unendlich klein als auch unendlich gross ist. Gäbe es für eine Reaction mehrere Katalysatoren, so könnte sehr wohl der Fall eintreten, dass bei gleicher Entropiezunahme der eine Katalysator beschleunigt, der andere verzögert. Auf Grund dieser Bemerkung liesse sich auch die Wirkung eines negativen Katalysators gegebenen Falls durch das Dazwischen-

⁹⁾ O. Wiedeburg, Wied. Ann. 61, S. 705. Vergl. auch: G. Helm, Energetik, S. 317. Vor Wiedeburg hat sich bereits F. Wald bemüht, den mathematischen Ausdruck für die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Entropiezunahme eines nicht umkehrbaren Vorganges zu finden.

⁸⁾ I. c. S. 583.

⁸⁾ G. Helm, Grundzüge der mathematischen Chemie, S. 55.

treten einer Reaction erklären. Ob es aber überhaupt einen Sinn hat, die Zwischen-reactionen zur Erklärung einer Katalyse heranzuziehen, kann auch heute noch ruhig dahingestellt bleiben. So sagt Ostwald in seinem bekannten „Grundriss der Allgemeinen Chemie“ auf S. 517: „Ferner beruht aber der experimentelle Nachweis einer Zwischen-reaction, wo er versucht worden ist, auf dem Nachweis einer fassbaren Menge eines der angenommenen Zwischenstoffe im Reactionsgemisch. Auch wenn ein solcher Nachweis gelungen ist, ist dadurch noch nicht bewiesen, dass der Stoff ein Zwischenproduct ist. Er kann ebenso gut ein Nebenproduct sein, d. h. mit der Hauptreaction überhaupt in keiner Beziehung stehen“. Auf die herrschende Theorie des Bleikammerprocesses angewendet, würde es sich um die Frage handeln: Ist die Nitrosylschwefelsäure ein Nebenproduct oder ein Zwischenproduct? Die Frage ist nicht damit entschieden, dass man zeigt, die Nitrosylschwefelsäure werde durch Wasser in Schwefelsäure verwandelt, und nun schliesst, daher müsse sie ein Zwischenproduct sein. Es ist sehr wohl denkbar, dass die Bildung der Schwefelsäure wie die der Nitrosylschwefelsäure zwei unabhängig neben einander herlaufenden Reactionen zuzuschreiben ist, von denen bald die eine, bald die andere überwiegt, je nachdem das Mischungsverhältniss der reagirenden Stoffe abgeändert wird.

Aber selbst wenn man nachgewiesen hätte, dass alle Nitrosylschwefelsäure, die sich in der Kammer bildet, von dem vorhandenen Wasser zerlegt werden müsste, so ist damit noch nicht der Beweis erbracht, dass die Reaction ausschliesslich über das „Zwischen-product“ erfolgt. Es bliebe immer noch zu untersuchen, ob die Geschwindigkeit des Umwegs kleiner, gleich oder grösser als die Geschwindigkeit des beschleunigten directen Weges wäre.

Auf S. 583 wirft Herr Haagn die Frage auf, was kann uns die physikalische Chemie nützen für die Erkenntniss des Bleikammerprocesses. Vom technischen Standpunkte, der hier allein in Betracht kommt, ist die Frage wiederum verfehlt. Wer nur kurze Zeit in der Praxis thätig gewesen ist, weiss, dass sich die Technik überhaupt nicht um die Erkenntniss der von ihr fabrikatorisch betriebenen Vorgänge kümmert. Die Technik fragt ausschliesslich, wie stelle ich ein gewisses Product gut und billig her. Wissenschaftliche Probleme zu lösen ist durchaus nicht ihre Aufgabe. Da auch Herr Professor Lunge es am Ort gefunden hat, wenn Tech-

niker und Technologen von den Ergebnissen der theoretischen Chemie Gebrauch machen, um die im Grossen durchgeföhrten Vorgänge zu erklären¹⁰⁾, so ist es wohl höchste Zeit, dass die Frage zunächst richtig gestellt wird. Zu was braucht die Technik eine Theorie des Bleikammerprocesses? Selbstverständlich nur dazu, um den Process zweckentsprechend so weit lenken zu können, als dies überhaupt angeht; man braucht Directiven, welche lehren, wann der Process in derjenigen Weise stattfindet, die erfahrungsgemäss vortheilhaft ist, und welche warnen, wenn durch nicht rechtzeitig bemerkte Umstände ein unvortheilhafte Gang des Processes Platz greift. Man will aber auch alle die Umstände kennen lernen, welche den Process überhaupt zu modifizieren vermögen, sei es zum Guten, sei es zum Schlechten, damit man eben sieht, ob man den Process nicht wirthschaftlich günstiger führen könnte, als dies bisher möglich war. Alles theoretische Beiwerk, welches diesen Zwecken nicht zu dienen vermag, ist überflüssig und wird auch von jedem tüchtigen Betriebsleiter mit Geringschätzung bei Seite geworfen.

Von allen Betrachtungsweisen, die man dem Bleikammerprocesse angedeihen lassen kann, arbeitet die statische mit der grössten Gedankenökonomie. Daher ist es zweckmässig, sie zu einer Theorie, wie sie die Technik braucht, in erster Linie heranzuziehen. Zeigt es sich, dass sie dem Techniker nicht genügende Dienste leistet, so muss man natürlich zur dynamischen oder gar kinematischen Behandlung greifen. Bis-her ist aber die Statik noch lange nicht in der Weise ausgenutzt worden, wie dies möglich ist.

Nach den in meinem ersten Artikel gegebenen Überlegungen ergiebt das Massenwirkungsgesetz angewendet auf den Bleikammerprocess folgende Gleichung bez. Un-
gleichung:

$$\frac{c_2^2 c_3 c_4^2}{c_1^2} \leq K \dots \dots \dots 1)$$

wobei c_1, c_2, c_3, c_4 der Reihe nach die in der Gasphase vorhandenen Concentrationen der Stoffe H_2SO_4 , SO_2 , O und H_2O bedeuten. Bezeichnet man das Volumen der Gasphase mit v und die darin vorhandenen Gewichtsmengen der eben genannten Stoffe mit m_1, m_2, m_3 und m_4 , so nimmt 1) die Gestalt an

$$\frac{\left(\frac{m_1}{v}\right)^2}{\left(\frac{m_2}{v}\right)^2 \left(\frac{m_3}{v}\right) \left(\frac{m_4}{v}\right)^2} \leq k,$$

¹⁰⁾ I. c. S. 145.

aus der durch leichte Umformung folgt:

$$\frac{m_1}{m_3} \leq \frac{m_4}{v} \sqrt{\frac{km_3}{v}} \quad \dots \quad 2)$$

Die „Ausbeute“ $\frac{m_1}{m_2}$ ist abhängig von dem Volumen des reagirenden Gasgemisches. Je mehr die reagirenden Gase durch indifferenten Gase wie Stickstoff oder Kohlensäure verdünnt werden, desto schlechter muss unter sonst gleichen Umständen die Ausbeute an Schwefelsäure werden. Nun liefern Kiesöfen bekanntlich verdünntere Röstgase wie Schwefelöfen. Es kann daher das Ausbringen an Schwefelsäure bezogen auf gleiche Schwefelmengen im ersten Falle unmöglich so hoch sein wie im letzteren. Das besagt das Massenwirkungsgesetz.

Ebenso liegen die Verhältnisse, wenn man mit Luft verdünnt. Nur in dem besondern Falle, dass man für gleichzeitige Constant von $\frac{m_4}{v}$ Sorge trägt, also die Wasserdampfconcentration unverändert erhält, würde die Verdünnung sogar einen Gewinn mit sich bringen.

Nach van't Hoff¹¹⁾ wird das Gleichgewicht zwischen 2 reagirenden chemischen Systemen durch Temperaturerhöhung in dem Sinne verschoben, dass dasjenige System begünstigt wird, welches unter Wärmeabsorption entsteht. Dieser Satz kann ohne Weiteres auf die Bleikammerreaction übertragen werden. Es bleiben ja die von ihm ausgesprochenen allgemeinen Beziehungen fortbestehen, wenn auch einmal das betrachtete Gleichgewicht kein „umkehrbares“, sondern ein „nicht-umkehrbares“ ist. Nun erfolgt bekanntlich die Bildung von Schwefelsäure aus ihren Componenten unter Wärmeentwicklung. Es muss also der umgekehrte Vorgang unter Wärmeabsorption stattfinden. Lässt man also die Reaction bei einer sehr hohen Temperatur T bis zum Gleichgewicht vor-schreiten, so wird bei fallender Temperatur beständig eine Verschiebung des Gleichgewichts eintreten¹²⁾. So lange bei dem Übergange des einen Gleichgewichtszustandes in den nächst folgenden das heterogene System (Gas-, flüssige bez. feste Phase) als Ganzes Wärme entwickelt, nimmt die Bildung von Schwefelsäure zu. Die Curve Temperatur-Gleichgewichtsconstante steigt beständig. Das ist der allgemeine Fall. Es ist jedoch auch

denkbar, dass von einer bestimmten Temperatur an die entwickelte „Endreactionswärme“ immer kleiner wird, um bei einem bestimmten Punkte zu Null zu werden und bei noch niederen Temperaturen in eine absorbirte Endreactionswärme überzugehen. Die eben bezeichnete Curve hätte dann an der Stelle, wo diese Endreactionswärme Null ist, einen Gipfelpunkt. Das ist ein besonderer Fall.

Man scheint nun allgemein der Ansicht zu sein, dass dieser beim Bleikammerprozesse vorliege und dass tatsächlich bei einer optimalen Temperatur die Gleichgewichtsconstante einen maximalen Werth habe. So schreibt Herr Professor Lunge¹³⁾: „Der zweite (Vorgang) aber spielt sich ausschliesslich unter Flüssigkeiten . . . ab . . . und ist daher prinzipiell einer Behandlung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zugänglich, aus dem sich ein Optimum für Temperatur und Wassermenge sollte berechnen lassen.“

Die hierin ausgesprochene Anschauung, dass das Temperaturoptimum eine Natur-constante sei, hat Herr Professor Lunge auch weiterhin festgehalten, als er die vorstehenden Worte, jedenfalls veranlasst durch meine Andeutung, hier sei dem Massenwirkungsgesetze etwas Unmögliches zugemuthet worden, wie folgt abänderte¹⁴⁾: „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 . . . zu berechnen, abstehen und ihn solchen mit der neueren theoretischen Chemie gut vertrauten Chemikern überlassen müsse.“ Dieser offenbar weiter verbreiteten Meinung gegenüber kann nicht scharf genug hervorgehoben werden, dass sie zwar denkbar, aber noch lange nicht erwiesen ist. Dazu müsste man erst die Reaction genau statisch untersuchen. Vorläufig muss aber der Theoretiker noch die falsche Anschauung bekämpfen, als sei eine statische Untersuchung überhaupt nicht gestattet.

Viel ungezwungener erklärt sich das Temperaturoptimum des Bleikammerprocesses wie folgt: Je höher die Temperatur ist, bei welcher er durchgeführt wird, desto grösser ist bei erreichtem Gleichgewicht der Betrag an unverbundener schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasser. Mit Hinblick auf diese Thatsache allein müsste man also den Process bei möglichst niedriger Temperatur durchführen. Andrerseits nimmt aber die Geschwindigkeit jeder Reaction mit steigender Temperatur rapid zu und aus diesem Grunde

¹¹⁾ Van't Hoff, Die chemische Dynamik, S. 158.

¹²⁾ Man vergleiche auch: P. Dubem, Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques.

¹³⁾ l. c. S. 151.

¹⁴⁾ l. c. S. 581.

allein müsste man die Reaction bei möglichst hoher Temperatur betreiben. Beiden Forderungen wird man gerecht, indem man ein bestimmtes „Temperaturoptimum“ nicht überschreitet. Erwägt man ferner, dass die Reactionsgeschwindigkeit mit der Concentration der reagirenden Substanzen wächst und fällt, so ist leicht einzusehen, dass von einem Temperaturoptimum des Bleikammerprocesses schlechtweg nicht gesprochen werden kann. Vielmehr ist dieses für jede Verdünnung einzeln durch Versuche zu ermitteln und muss vom Fabrikanten nach den jeweiligen Markt- und Concurrenzverhältnissen anders bestimmt werden. Von einer Constanz des Temperaturoptimums in dem Sinne, wie es vielen Technikern vorzuschweben scheint, kann nach dem Vorstehenden weder in dem einen noch in dem anderen Falle die Rede sein.

Von einem allseitig geschätzten Techniker ist jüngst geäussert worden, das zu erstrebende Ideal beim Bleikammerprocess sei eine möglichst isotherme Durchführung beim Temperaturoptimum. Dem muss auf Grund der vorstehenden Erwägungen widersprochen werden. Im Anfange der ersten Kammer muss eine bestimmte höhere Temperatur unbedingt vortheilhaft sein. Der bei dieser

Temperatur eintretende Endzustand wird ja beim Temperaturoptimum erst nach längerer Zeit erreicht und es liegt gewiss im Interesse des Technikers, einen Zeitverlust zu vermeiden. Ist aber der gekennzeichnete Zustand erreicht, dann ist allerdings eine solche Kühlung angebracht, welche erlaubt, die Reaction bei der günstigsten Temperatur weiter zu führen.

Wer die breite Discussion, die der Meyer-sche Vortrag hervorgerufen hat, aufmerksam verfolgt, dem wird es auffallen, wie wenig die Ansichten maassgebender Seiten, die doch gewiss auch der Meinung einer grossen Vielheit entsprechen, mit erkenntnis theoretischen und physikalisch-chemischen Grundsätzen in Einklang zu bringen sind. Das scheint mir die Gewähr zu bieten, dass eine Kritik der allgemein angenommenen Theorie des Bleikammerprocesses nicht nutzlos sein wird. Sie wird gewiss das Gute haben, alte Irrthümer und Vorurtheile aufzudecken, neue Fragen aufzuwerfen und die vielleicht zu grosse Vertrauensseligkeit ins Wanken zu bringen, die sich in einem bekannten Handbuch der chemischen Technologie zu den Worten verdichtet hat: „Die Praxis der Schwefelsäurefabrikation kann heutzutage von der Theorie nicht viel lernen.“

Bücherbesprechungen.

Prof. Dr. Lassar-Cohn. *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.* Specieller Theil: Erster und zweiter Abschnitt. Hamburg und Leipzig. 1901, 1902. Leopold Voss.

Dem früher (vgl. diese Zeitschr. 1901, 907) besprochenen allgemeinen Theil seiner Anleitung zu praktischen Laboratoriumsarbeit des Organikers lässt Verf. hier die ersten Hefte der spezielleren Besprechung der einzelnen Methoden folgen. Auf 500 Seiten behandelt er die Abschnitte Acyliren, Oximiren etc., die Alkalischmelze, die Einführung von Halogenen, die Salzbildung und die Isolirung der Alkaloide, das Diazotiren, Esterifiziren und die als Condensationsmittel verwendeten Substanzen und ihre Wirkung. Schon der Raum, den die Behandlung dieser Capitel erfordert hat, zeigt, mit welcher Gründlichkeit Verf. zu Werke gegangen ist. Man muss in der That über den enormen Fleiss staunen, mit dem aus der umfangreichen Litteratur wohl fast Alles zusammengetragen ist, was für die experimentelle Thätigkeit des selbstständig arbeitenden Organikers von Interesse ist. Dass Verf. trotz der grossen Ausführlichkeit, mit der er seinen Stoff behandelt, mit Erfolg bemüht gewesen ist, die Klarheit und Übersichtlichkeit seines Buches zu wahren, mag hier noch einmal betont werden; bei einem so umfangreichen Werke muss das als besonderer Vorzug anerkannt werden. Es wird dadurch ermög-

licht, das Werk nicht nur für den erfahrenen Chemiker, sondern auch für Studirende nutzbar zu machen, welche ja häufig genug umfangreichen Handbüchern ziemlich rathlos gegenüber stehen.

O. Kühling.

Sloane, Liquid Air and the Liquefaction of Gases.

Zweite Auflage. Henley & Co., New-York 1900. Obwohl seit dem Erscheinen des Sloane'schen Buches über flüssige Luft bereits einige Zeit verstrichen ist, möchte ich doch nicht unterlassen, auf dieses Werk besonders hinzuweisen, da es offenbar in Deutschland noch nicht in dem Maasse verbreitet ist als es verdient. Der Verfasser, jenseits des grossen Wassers wohl bekannt durch seine Bücher über Elektricität, Elektrotechnik, Bau von Dynamomaschinen und Elektromotoren, zeigt sich auch bei der Behandlung des vorliegenden, wesentlich von jenen Gebieten abliegenden Themas als ein Meister des populären Stils. Die seltene Gabe, jeden Gedanken bis zu Ende zu denken und ihn dann in eine prägnante, nicht selten paradoxe Form zu kleiden, giebt seiner Darstellung etwas ungemein Fesselndes.

Mit diesen Vorzügen sind zugleich die Schwächen des Werkes genannt. Sollen wir die Verletzten spielen, weil Herr Sloane in seiner einseitigen amerikanischen Ausbildung der deutschen Wissenschaft nicht gerecht werden kann? Das