

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 42.

Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht und den Reactionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung auf die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids.

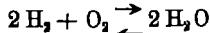
Von Dr. J. Brode.

Die Wichtigkeit, welche der chemischen Dynamik (darunter verstehen wir nach van't Hoff die Lehre vom chemischen Gleichgewicht und den Reactionsgeschwindigkeiten) für technische Processe zukommt, ist in neuerer Zeit wohl allgemein anerkannt, doch ist die Kenntniss der betreffenden Gesetze noch sehr wenig verbreitet, so dass eine allgemein verständliche Darlegung der elementarsten Punkte, bevor wir zu speciellen Anwendungen übergehen, nicht nur erwünscht, sondern geradezu geboten erscheint. Ich beschränke mich hier darauf, die Gesetze in meist nur qualitativer Form für homogene Systeme zu besprechen, und möchte im Übrigen auf die Lehrbücher von van't Hoff¹⁾, Ostwald²⁾ und Nernst³⁾ verweisen.

In der chemischen Dynamik müssen wir scharf unterscheiden zwischen 1. dem Gleichgewicht, d. h. dem Endzustand, in dem unter gegebenen Bedingungen bei einander befindliche Stoffe keiner Reaction mehr fähig sind, 2. der Geschwindigkeit, mit der dieser Endzustand erreicht wird.

I. Das chemische Gleichgewicht.

Ein Gemisch von Wasserdampf und Knallgas ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Gleichgewicht, es bedarf nur eines Anstosses, um die Reaction $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ zu bewirken, und von freiem Wasserstoff und Sauerstoff können wir bei gewöhnlichen Temperaturen mit unseren gewöhnlichen analytischen Hülfsmitteln keine Spur mehr nachweisen. Erhöhen wir jedoch die Temperatur (und nehmen an, dass sich das Gleichgewicht der Reaction



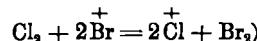
auch sofort einstellt, mit Hülfe von Katalysatoren ist dies praktisch möglich), so kommen wir ganz allmählich zu einem Punkt,

¹⁾ Vorlesungen I. Chemische Dynamik.

²⁾ Grundriss der allgemeinen Chemie, III. Aufl. Grundlinien der anorganischen Chemie.

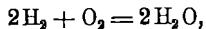
³⁾ Theoretische Chemie, III. Aufl.

bei dem sich freier Wasserstoff und Sauerstoff nachweisen lässt; gehen wir mit der Temperaturerhöhung noch weiter, so werden die Mengen der freien Gase immer grösser und die Mengen des Wasserdampfes immer kleiner und bei äusserst hohen Temperaturen wird fast das ganze Wasser in seine Bestandtheile zerfallen. Giebt es nun einen bestimmten Temperaturpunkt, an dem dieser Zerfall des Wassers in seine Bestandtheile beginnt? Die Frage muss unbedingt verneint werden. Es hängt nur von der Schärfe unserer analytischen Methoden ab, um im Wasserdampf freien Wasserstoff und Sauerstoff nachweisen zu können. Die Mengen der freien Gase werden in dem Temperaturgebiet, in dem wir sie bestimmen können, mit fallender Temperatur allmählich kleiner und kleiner, schliesslich wird ihre Concentration so klein sein, dass wir sie auch mit der schärfsten Methode nicht mehr nachweisen können, aber da dieser Nachweis nur von der Schärfe unserer analytischen Methode abhängt, dürfen wir nicht behaupten, sie wären überhaupt nicht mehr da, sondern müssen annehmen, dass ihre Concentration auch in dem Gebiete, in dem wir sie analytisch nicht mehr fassen können, mit fallender Temperatur stetig abnimmt. Aus diesem Grunde müssen wir theoretisch jede Reaction bei jeder Temperatur als unvollständig bezeichnen. Praktisch unterscheiden wir zwar mit Recht zwischen vollständigen und unvollständigen Reactionen, wobei wir unter vollständigen Reactionen diejenigen verstehen, bei denen die Producte der einen Seite der Reactionsgleichung nicht mehr nachweisbar sind und sich die Reaction vollkommen in den Verhältnissen der Äquivalentgewichte vollzieht. So werden wir z. B. bei der Wirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff neben freiem Brom keine Spur freien Chlors (genügende Concentration des Bromwasserstoffs natürlich vorausgesetzt) nachweisen können, und wir werden die Reaction $\text{Cl}_2 + 2\text{HBr} \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{Br}_2$ (oder richtiger in Ionengleichung:

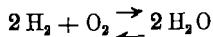


als vollständig bezeichnen. Um auch in der Reactionsformulirung diesen Unterschied, der durchaus nicht scharf und nur aus praktischen

Gründen berechtigt ist, hervorzuheben, bedienen wir uns bei vollständigen Reactionen des Gleichheits- = und bei unvollständigen des van 't Hoff'schen Umkehrbarkeitszeichens \rightleftharpoons . So werden wir für gewöhnliche Temperaturen die Reaction zwischen Wasserstoff und Sauerstoff als eine vollständige:



für hohe Temperaturen, bei denen eine Zersetzung des Wassers in merklicher Weise vorliegt, dagegen als eine unvollständige:



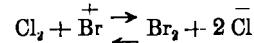
schreiben.

Für die „unvollständigen“ Reactionen, deren Zahl im Verhältniss zu den vollständigen durchaus nicht klein ist — bei hoher Temperatur sind fast alle Reactionen unvollständig — ist eine Reihe von Gesetzen auf experimentellem und theoretischem Wege ermittelt.

Wenn wir bei verschiedenen Reactionen die Lage des Gleichgewichtszustandes betrachten, also die Frage erörtern, „wie weit sie sich vollziehen“, so finden wir hier ganz enorome Unterschiede. Der eine Stoff vermag einen anderen fast vollständig aus seiner Verbindung zu verdrängen, während ein dritter nur zum Theil von ihm in Freiheit gesetzt wird. Die Grösse des Umsatzes ist eine individuelle Eigenschaft der in Reaction befindlichen Stoffe. Als Maass dieser Eigenschaft, die wir mit Affinität oder chemischer Verwandtschaft der reagirenden Stoffe zu einander bezeichnen, dient uns die „Gleichgewichtsconstante“. Für die Function der Concentrationen sämmtlicher an der Reaction betheiligten Stoffe gilt ein einfaches Gesetz, das sogenannte Massenwirkungsgesetz. Dieses besagt, dass das Product der Concentrationen der reagirenden Stoffe auf der einen Seite dividirt durch das Product der Concentrationen der Stoffe auf der anderen Seite für jede Reaction bei konstanter Temperatur einen constanten Werth, den wir Gleichgewichtsconstante nennen, haben muss. Die Concentrationen müssen dabei in Molen, d. h. es muss die Anzahl Grammmoleculargewichte, welche in der Raumeinheit (dem Liter) enthalten sind, angegeben werden. Beteiligt sich ein Stoff nicht nur in einfacher Weise, sondern reagiren zwei, drei oder n Moleküle gleichzeitig, so ist statt der einfachen Concentration die zweite, bez. dritte oder n te Potenz derselben zu setzen. Folgende Beispiele werden das Gesagte erläutern:

Reactionsgleichung	Gleichgewichtsformel
$2\text{HJ} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{J}_2$	$\frac{c_{\text{HJ}}^2}{c_{\text{H}_2} c_{\text{J}_2}} = \text{Const.}$
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$\frac{c_{\text{N}_2\text{O}_4}}{c_{\text{NO}}^2} = \text{Const.}$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{c_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \text{Const.}$
oder allgemein:	
$m\text{A} + n\text{B} + l\text{C} \dots \rightleftharpoons o\text{D} + e\text{F} \dots$	$\frac{c_{\text{A}}^m c_{\text{B}}^n c_{\text{C}}^l \dots}{c_{\text{D}}^o c_{\text{F}}^e \dots} = \text{Const.}$

Die Constanten sind also von der Concentration unabhängige Werthe, jede Reaction hat für eine bestimmte Temperatur eine bestimmte Constante. Bei unvollständigen Reactionen haben diese Constanten Werthe, die sich in ihrer Grössenordnung nicht viel von eins entfernen, bei praktisch vollständigen nähern sich die Constanten dem Werthe Null (oder je nach der Schreibweise — Nenner und Zähler können ja vertauscht werden — Unendlich). Auch für die Reaction



muss das Gesetz

$$\frac{c_{\text{Cl}_2} c_{\text{Br}}^2}{c_{\text{Br}_2} c_{\text{Cl}}^2} = \text{Const.}$$

gelten. Ja wir sind in diesem Fall sogar im Stande, trotzdem sich die Reaction scheinbar vollständig im Verhältniss der Äquivalentgewichte vollzieht, aus der Differenz der elektromotorischen Kraft einer Chlor- und Bromelektrode den Werth der Constanten zu berechnen. Er beträgt ungefähr 10^{-13} , danach muss im Gleichgewichtszustande bei gleichem Überschuss von Chlor- und Bromwasserstoff die Concentration des freien Chlors 10 Billionen Mal kleiner sein als die des freien Broms. Selbstverständlich giebt es keine analytische Methode, um in einem so verdünnten Zustande freies Chlor neben freiem Brom nachzuweisen.

Mit Hülfe des Massenwirkungsgesetzes können wir nun auch sehr leicht die Concentrationsverschiebung berechnen, welche eintritt, wenn wir zu einem im Gleichgewicht befindlichen Reactionsgemisch einen Überschuss der einen Componente hinzubringen. Haben wir z. B. bei der Reaction $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ die drei Stoffe mit den Concentrationen c_1 , c_2 , c im Gleichgewicht, so dass die Beziehung: $\text{Const.} = \frac{c_1 c_2}{c^2}$ gilt, und fügen nun zu der schon vorhandenen Jodmenge c_3 die

Menge a hinzu, so wird ein Umsatz von x Molekülen in dem Sinne stattfinden, dass Jod verbraucht wird. Wenn wieder Gleichgewicht eingetreten ist, wird die Concentration des Jods nicht $c_2 + a$, sondern nur $c_2 + a - x$ sein und für das Concentrationsverhältniss muss die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{c_1 c_2}{c^2} = \text{Const.} = \frac{(c_1 - x)(c_2 + a - x)}{(c + x)^2}.$$

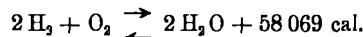
Hieraus lässt sich der Werth von x berechnen. Ferner geht daraus hervor, dass wir bei grossem Überschuss der einen Componente (des Jods) die Concentration der andern Componente (des Wasserstoffes) bis auf einen sehr kleinen Werth zurückdrängen können.

In beachtenswerther Weise zeigt sich die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes darin, dass die Reactionen, welche unter Verbrauch von

Säure (H-Ionen) verlaufen, sich leichter in saureren Lösungen abspielen, während diejenigen, bei denen der Titer des Alkali abnimmt, um so leichter verlaufen, je höher die Concentration der Base ist.

Durch die van 't Hoff'schen Studien ist auch der Einfluss der Temperatur auf die Reactionssconstante in ihrer Abhängigkeit von der Wärmetönung der Reaction quantitativ ermittelt, so dass aus der Kenntniss des einen das andere berechnet werden kann. Experimentelle Untersuchungen haben die Richtigkeit der van 't Hoff'schen Ableitung erwiesen. Wir begnügen uns hier mit dem qualitativen Resultat, welches sich aus einem Naturgesetz von ganz allgemeiner Bedeutung ergiebt, das Ostwald⁴⁾ folgendermassen formulirt: „Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde einen Zwang aus, durch den das Gleichgewicht sich verschiebt, so tritt ein Vorgang ein, der sich dem Zwange widersetzt, d. h. dessen Erfolg theilweise aufhebt.“

Danach muss die Gleichgewichtsverschiebung bei Temperaturerhöhung mit der Reaction, welche Wärme verbraucht, bei Temperaturerniedrigung mit der, welche Wärme liefert, verbunden sein. Die Reaction



muss daher um so vollständiger verlaufen, je niedriger die Temperatur ist. Ganz allgemein erfordert die Beziehung, dass bei äusserst hohen Temperaturen fast nur Vorgänge, die, statt Wärme zu liefern, solche verbrauchen, sich abspielen. Die Erfahrung (Bildung von Schwefelkohlenstoff, Calciumcarbid, Cyan) steht damit in bestem Einklange.

Ein Einfluss des Druckes auf den Gleichgewichtszustand muss sich besonders in solchen Fällen bemerkbar machen, in denen eine Druckerhöhung sehr leicht durch eine Volumenverkleinerung wenigstens theilweise wieder aufgehoben werden kann, also besonders bei Gas-reactionen. Während bei einheitlichen Gasen das Volumen bekanntlich dem Drucke proportional abnimmt, wird bei Gasen, die wie N_2O_4 dissociiren, eine Druckänderung eine bedeutend grössere Volumenänderung bewirken; denn abgesehen davon, dass die einzelnen Gase dem Boyle'schen Gesetz nach comprimirt werden, tritt bei Drucksteigerung die Reaction ein, welche die Gesamtzahl der Moleküle verkleinert.

Bei Vorgängen, bei denen elektrische oder strahlende Energie in chemische verwandelt wird, ist das Gleichgewicht ferner von der elektromotorischen Kraft, bez. Lichtstärke abhängig, doch soll darauf hier nicht näher eingegangen werden.

II. Die Reactionsgeschwindigkeiten.

Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht geben uns nur Aufschluss über den Endzustand, in dem sich ein Reactionsgemisch befinden muss, um keiner weiteren freiwilligen Änderung mehr fähig zu sein, über die Zeit, in welcher dieses Gleichgewicht erreicht wird, sagen sie nichts aus. Bei Ermittelung der Gesetze der Reactionsgeschwindigkeiten lässt uns die Thermodynamik, mit deren Hülfe van 't Hoff die sämmtlichen Gesetze vom Gleichgewicht ableiten konnte, im Stich, da der Factor der Zeit in thermodynamischen Gleichungen keinen Platz findet. Unter der Annahme, dass die Moleküle sich stets in einem beweglichen Zustande befinden, hat man aus der Anzahl der Zusammenstösse der reagirenden Moleküle die Reactionsgeschwindigkeit abzuleiten gesucht, jedoch lassen sich alle ermittelten Beziehungen ohne diese Hypothese, die niemals wird bewiesen werden können, darstellen. Auf die wichtigste Frage der chemischen Kinetik, warum die Geschwindigkeiten verschiedener Reactionen äusserst verschieden gross sind, vermag sie ebenso wenig, wie die Thermodynamik Antwort zu geben. Der Gedanke, dass die Geschwindigkeit verschiedener Reactionen von deren Wärmetönung oder von der Lage ihres Gleichgewichts (wonach also alle praktisch vollständigen Reactionen bedeutend rascher als die unvollständigen verlaufen müssten) abhängig sei, liegt zwar sehr nahe, doch hat sich in dieser Beziehung keine Gesetzmässigkeit ermitteln lassen. Bei einem Vergleich der Geschwindigkeit verschiedener Reactionen können wir zur Zeit nur mehrere qualitative Be-

⁴⁾ Grundlinien der anorgan. Chem. S. 136.

ziehungen zur Constitution der reagirenden Stoffe registrieren. So vollziehen sich sämmtliche Reactionen zwischen Ionen momentan, während der Luftsauerstoff auf sehr viele Körper bei gewöhnlicher Temperatur, trotzdem kein Gleichgewicht vorhanden ist, so langsam einwirkt, dass wir eine Reaction überhaupt nicht bemerken (Dieser Zustand wird theilweise als falsches Gleichgewicht bezeichnet). Wenn wir von einer besonderen Reactionsfähigkeit gewisser Elemente oder Gruppen sprechen, so verstehen wir im Allgemeinen darunter, dass diese in den meisten Fällen mit einer verhältnismässig grossen Geschwindigkeit reagiren.

Im Übrigen müssen wir die Frage nach der Ursache der Geschwindigkeit verschiedener Reactionen zur Zeit unbeantwortet lassen und zu der Besprechung der Einflüsse übergehen, denen die Geschwindigkeit jeder einzelnen Reaction unterworfen ist. Es sind dies: 1. die Concentration der reagirenden Stoffe, 2. die Temperatur, 3. die Gegenwart von „Katalysatoren“.

1. Der Einfluss der Concentration ist bei den Reactionsgeschwindigkeiten ein ähnlicher wie beim Gleichgewicht⁵⁾. In jedem einzelnen Fall und bei jeder Temperatur zeigt sich nun eine Beziehung zur Thermodynamik insofern, als die Geschwindigkeit um so grösser ist, je weiter wir vom Gleichgewicht entfernt sind. Mit wachsender Concentration der bei der Reaction verschwindenden Stoffe steigt die Geschwindigkeit. Die Concentration der entstehenden Stoffe kommt nur bei den nachweisbar unvollständigen Reactionen in Betracht. Während bei einer vollständig verlaufenden Reaction die Geschwindigkeit g einfach proportional der Concentration der verschwindenden Grammmoleküle (Mole) pro Liter $c_1 c_2$ ist, entsprechend der Formel $g = k c_1 c_2$ ⁶⁾, lässt sich die Geschwindigkeit einer unvollständigen Reaction als Differenz zweier entgegengesetzt wirkenden Reactionen formuliren, wobei die entstehenden Stoffe c_1, c_2 einen Umsatz in der einen, die verschwindenden c_3, c_4 in der entgegengesetzten Richtung bewirken:

$$g = k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4.$$

Im Gleichgewichtszustande findet kein weiterer Umsatz statt, es ist hier $g = 0$, und folglich müssen in diesem Punkte die beiden entgegengesetzt verlaufenden Reactionen gleichen

⁵⁾ Unter dem Namen „Massenwirkungsgesetz“ wird deswegen nicht nur der Einfluss der Concentration auf das Gleichgewicht, sondern auch der auf die Geschwindigkeit verstanden.

⁶⁾ Die Werthe k sind die Geschwindigkeitsconstanten, welche eben für jede Reaction und jede Temperatur experimentell ermittelt werden müssen.

Werth haben

$$k_1 c_1 c_2 = k_2 c_3 c_4.$$

Da nach S. 1082 die Gleichgewichtsconstante

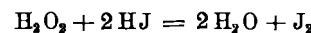
$$K = \frac{c_1 c_2}{c_3 c_4}$$

ist, folgt aus der Beziehung

$$\frac{c_1 c_2}{c_3 c_4} = \frac{k_2}{k_1},$$

dass die Gleichgewichtsconstante K gleich dem Quotienten der Geschwindigkeitsconstanten der beiden entgegengesetzt verlaufenden Reactionen ist: $K = \frac{k_1}{k_2}$.

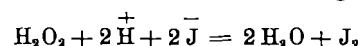
Für die praktisch vollständigen Reactionen lässt sich dieselbe Geschwindigkeitsformulirung durchführen, tatsächlich ist jedoch die Geschwindigkeit der durch die entstehenden Stoffe bedingten Gegenreaction so klein, dass sie im Verhältniss zu der Geschwindigkeit der durch die verschwindenden Stoffe verursachten Reaction zu vernachlässigen ist. In den Fällen, in welchen ein Stoff nicht mit einem, sondern mehreren Molekülen reagirt, sollte nun eigentlich auch in der Geschwindigkeitsgleichung entsprechend der Gleichgewichtsformel die Concentration nicht in erster, sondern höherer (n-ter) Potenz anzusetzen sein, jedoch hat das Experiment in bei Weitem den meisten Fällen die Gültigkeit niederer Potenzen ergeben. Z. B. sollte für die Reaction:



die Formel

$$g = k c_{H_2O_2} c_{HJ}^2$$

oder wahrscheinlicher nach der Ionengleichung:



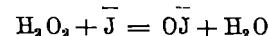
die Formel

$$g = k c_{H_2O_2} c_{H^+}^2 c_{J^-}^2$$

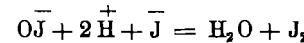
gelten, das Experiment hat jedoch die Formel

$$g = k c_{H_2O_2} c_{J^-}$$

ergeben. Nach Noyes^{*)} erklären sich derartige Fälle dadurch, dass die Reactionen in Stufen verlaufen, von denen nur die eine merkliche Zeit gebraucht, die anderen Stufen-reactionen dagegen unfassbar rasch verlaufen. Für obiges Beispiel giebt Noyes die sehr plausible Erklärung, dass zunächst eine Reaction



unter Bildung von Hypojodit sich abspielt, dann aber sofort eine Reaction zwischen Hypojodit und Jodwasserstoff



^{*)} Ztschr. f. phys. Chem. 18, S. 131, 1895.

mit einer derartig grossen Geschwindigkeit einsetzt, dass wir kein Hypojodit, sondern sofort freies Jod erhalten. Die Geschwindigkeit der Gesammtreaction muss in einem derartigen Falle gleich der Geschwindigkeit der langsamsten Zwischenreaction sein, und dies entspricht in der That der oben angegebenen Geschwindigkeitsgleichung.

2. Der Einfluss der Temperatur auf die Reactionsgeschwindigkeit macht sich in allen Fällen (auch wenn dadurch eine Gleichgewichtsverschiebung in anderer Richtung eintritt) in einer enormen Geschwindigkeitssteigerung bei Temperaturerhöhung geltend. Der Temperaturcoefficient ist natürlich bei den verschiedenen Reactionen nicht ganz gleich, im Allgemeinen wächst bei homogenen Vorgängen die Geschwindigkeit bei Steigerung um 10^0 auf das 2- bis 3-fache, um 20^0 danach auf das $2,5 \times 2,5$ -fache, bei 30^0 auf das $2,5 \times 2,5 \times 2,5$ -fache, oder allgemein bei einer Temperaturerhöhung von $n 10^0$ auf das $2,5^n$ -fache. Aus dieser Rechnung geht hervor, dass ein Process, der bei 100^0 sich in einer Stunde vollzieht, bei 0^0 zu demselben Verlauf ein Jahr nötig hat, und bei 500^0 spielt sich eine Reaction in einer Secunde ab, deren Dauer bei 0^0 mehr als Billionen Jahre betragen würde. Der Unterschied, den viele (besonders organische) Reactionen in der Wärme und Kälte zeigen, fällt unter dieses Gesetz.

3. Durch Katalysatoren kann die Geschwindigkeit in einer derartig starken Weise beeinflusst werden, dass eine Reaction, deren Geschwindigkeit ohne Zusatz einen unendlich kleinen Werth (0) hat, nach Zusatz von Spuren eines Stoffes, der während der Reaction nicht verbraucht wird, in unmessbar kurzer Zeit verläuft. Unter Katalysatoren versteht man nach der Ostwald'schen Definition alle Stoffe, welche den zeitlichen Verlauf beschleunigend (positiv) oder verzögernd (negativ) beeinflussen und trotzdem nach Verlauf der Reaction sich in demselben Zustande wie vorher befinden, daher immer, ohne verbraucht zu werden, von Neuem wirken können. Über die Ursache ihrer Wirkung ist in dieser Definition nichts gesagt, und es wäre auch unzweckmässig, diese mit der Definition des Begriffes zu verbinden, zumal nur in sehr wenigen Fällen die Ursache einwandsfrei ermittelt ist. Während viele Forscher alle katalytischen Erscheinungen auf Zwischenreactionen zurückzuführen suchten und das Problem als gelöst betrachteten, wenn die Zwischenprodukte nachgewiesen waren, machte Ostwald darauf aufmerksam, dass sich keineswegs alle katalytischen Fälle (negative Ka-

talyse) hierdurch erklären lassen und auch das Auftreten von Zwischenprodukten noch keinen Beweis der Richtigkeit bildet, solange nicht der Nachweis erbracht ist, dass die Zwischenreactionen auch die entsprechend höhere Geschwindigkeit als die directe Reaction besitzen. Er betonte, dass es von vornherein unwahrscheinlich ist, dass auf dem Umwege über Zwischenreactionen der Verlauf sich rascher vollzieht als auf directem Wege. Nun wissen wir jedoch (S. 1084), dass verschiedene Reactionen sehr verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, und so ist die Möglichkeit der Erklärung durchaus nicht ausgeschlossen, ihre Richtigkeit ist neuerdings an einzelnen Fällen⁷⁾ direct erwiesen worden. In anderen Fällen müssen wir die Erklärung als sehr wahrscheinlich bezeichnen; so wirken speciell bei Oxydationsvorgängen die Stoffe, welche in mehreren Oxydationsstufen (Eisen-, Mangansalze etc.) vorkommen und in dem speciellen Falle sehr rasch von der einen in die andere Stufe übergehen können, stark beschleunigend. In anderen Fällen haben wir es vermutlich mit einer anderen Ursache der Katalyse, wie bei der Wirkung von Säuren + (H-Ionen) und Basen (OH-Ionen) zu thun. Menschutkin⁸⁾ hat nachgewiesen, dass dieselben Reactionen in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschieden grosser Geschwindigkeit verlaufen, und so lassen sich denn vielleicht einzelne katalytische Wirkungen auf eine Beeinflussung des Lösungsmittels durch den Katalysator zurückführen. Nach dem Gesagten thun wir gut, nach dem Vorschlage von Wagner die katalytischen Erscheinungen in zwei Gruppen zu theilen. 1. reine Katalyse, Fälle, in denen Zwischenreactionen unmöglich oder unwahrscheinlich sind, 2. Pseudokatalyse⁹⁾, Fälle, in denen die Zwischenreactionen erwiesen oder wahrscheinlich sind. In der Formulirung des zeitlichen Verlaufes der katalytisch beeinflussten Reaction unterscheiden sich beide Fälle, wie ich gezeigt und experimentell erwiesen habe⁹⁾, dadurch, dass bei der reinen Katalyse nur die Geschwindigkeitsconstante geändert wird und hier z. B. statt der kinetischen Gleichung der reinen Reaction

$$g_0 = k c_1 c_2$$

die der katalytischen

$$g = (k + k' c_{\text{kat}}) c_1 c_2$$

⁷⁾ W. Federlin, Ztschr. f. phys. Chem. 41, S. 565, 1902.

⁸⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 6, S. 41, 1890.

⁹⁾ Ostwald schlägt hierfür den Namen „Übertragungskatalyse“ (Ztschr. f. phys. Chem. 41, S. 565, 1902, Fussnote) vor.

⁹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 37, S. 290, 1901.

zu setzen ist, während bei der Pseudokatalyse durch das Hinzukommen der Zwischenreaktionen die kinetische Gleichung für den Gesamtvergang sich im Allgemeinen in einer ganz anderen Weise ändert. Die Gleichgewichtslage können beide Sorten von Katalysatoren nicht verschieben, da wir sonst ein Perpetuum mobile construiren könnten, indem wir dann den Process mit dem Katalysator in der einen Richtung und ohne Katalysator in anderem Sinne beliebig oft sich vollziehen lassen könnten. Im Übrigen ist eine energetische Behandlung der Katalysatoren ausgeschlossen, da diese nur auf die Zeit einen Einfluss ausüben und die Zeit in thermodynamischen Gleichungen keinen Platz findet. Der ziemlich weit verbreiteten Ansicht¹⁰⁾, dass die Katalysatoren auf die freie Energie oder Entropie eines chemischen Systems einen Einfluss ausüben, muss daher scharf entgegengesetzt werden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Katalysatoren¹¹⁾ ergeben sich theils rein additive, theils verstärkende und verzögernde Wirkungen. Besonders beachtenswerth ist der hemmende Einfluss bestimmter Körper (Gifte) auf die katalytische Wirkung der Fermente und der Edelmetalle.

Die katalytischen Erscheinungen sind in der gesammten Natur sehr weit verbreitet und sehr mannigfaltiger Art (auch die Wirkung der Fermente¹²⁾ ist eine katalytische), sie bieten dem Forscher noch eine Fülle von Problemen rein chemischer und biologischer, wissenschaftlicher und technischer Art¹³⁾.

Von der Lösung der Frage, welche ich als die wichtigste der chemischen Geschwindigkeitslehre bezeichnen möchte, worauf der Unterschied in der Geschwindigkeit verschiedener Reactionen beruht, sind wir noch sehr weit entfernt. Vorstellungen derart, dass die Atome einen besonders lockeren oder festen Zusammenhang haben, umschreiben, da sie ja erst aus den Geschwindigkeitsverhältnissen abgeleitet werden, aber beantworten die Frage nicht.

III. Anwendungen der Gesetze.

Die oben besprochenen Gesetze, deren Richtigkeit ja an vielen Reactionen experimentell erwiesen ist, können nun auf alle chemischen Processe angewandt werden und ihre richtige Anwendung wird gerade für

¹⁰⁾ Riedel, Ztschr. f. angew. Chem. 1902, S. 861.

¹¹⁾ Brode, Ztschr. f. phys. Chem. 37, S. 307, 1901.

¹²⁾ Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. 31, S. 258, 1898.

¹³⁾ Siehe Ostwald's Vortrag in Hamburg: Über Katalyse, Ztschr. f. Elektrochem. 7, S. 995, 1901.

den Techniker die Arbeit erleichtern, um in jedem einzelnen Falle die vortheilhaftesten Arbeitsbedingungen ausfindig zu machen.

Bei praktisch vollständig verlaufenden Reactionen, bei welchen sich also die Gleichgewichtslage experimentell nicht feststellen lässt, kommen ausschliesslich (solange wenigstens, wie es um sich einfache Reactionen handelt) die Geschwindigkeitsverhältnisse in Frage, während bei einem unvollständigen Process die Gesetze vom Gleichgewicht und den Geschwindigkeiten gleichzeitig angewandt werden müssen.

Unter den zahlreichen unvollständigen Reactionen steht zur Zeit die Bildung und der Zerfall des Schwefeltrioxyds im Vordergrund des Interesses. Ein Theil der Schwierigkeiten, welche hervorragende Chemiker wie Winkler und Knietsch damit gehabt haben, um den Process für die fabrikmässige Gewinnung des Schwefelsäureanhydrids auszuarbeiten, muss darauf zurückgeführt werden, dass die betreffenden Gesetze noch nicht genügend bekannt waren und ihre Gültigkeit erst an dem Process der Schwefeltrioxydherstellung selbst erkannt wurde. Erst nach der Veröffentlichung der reichen Erfahrungen der badischen Anilin- und Soda-fabrik durch R. Knietsch¹⁴⁾ wurde von physikalisch-chemischer Seite¹⁵⁾ auf die allgemeine Gültigkeit der hier beobachteten Gesetzmässigkeiten hingewiesen. Eine eingehendere Besprechung des Processes an dieser Stelle dürfte wohl am Platze sein, zumal da durch zwei Patente der Höchster Farbwerke, welche noch nicht allgemein bekannt sind und mir bisher nur in den englischen Patentschriften¹⁶⁾ zugänglich waren, neue wichtige Gesichtspunkte geboten sind.

Obgleich ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen sich nicht im Gleichgewicht befindet, vollzieht sich eine Reaction nur derartig langsam, dass wir einen Umsatz auch nach äusserst grossen Zeiten nicht bemerken. Trotz grosser Bemühungen ist es nicht gelungen, einen Katalysator aufzufinden, der bei Temperaturen unter 200° der Reaction ein überhaupt merkliches Tempo ertheilt. Auch bei den Temperaturen von 400 bis 500° vermag einzig und allein ein vertheiltes Platin dem Process eine Geschwindigkeit zu verleihen, die eine technische Fabrikation des Anhydrids ermöglicht. Bei

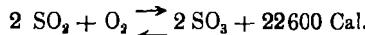
¹⁴⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 34, S. 4069—4115, 1901.

¹⁵⁾ O. Sackur, Ztschr. f. Electrochem. 8, S. 77, 1902.

¹⁶⁾ Engl. Pat. Nr. 1385 (21. Januar 1901) und Nr. 2368 (4. Februar 1901). Diese Patente sind übrigens vor der Veröffentlichung von R. Knietsch eingereicht.

höheren Temperaturen wirken auch andere Metalle, sowie verschiedene Oxyde (z. B. die Abbrände)¹⁷⁾ stark katalytisch. Über den Mechanismus der Wirkungen all dieser Katalysatoren wissen wir noch nichts Bestimmtes, die Wirkung des Platins wird durch gewisse Verunreinigungen aufgehoben; darüber, wie weit dies auch bei den anderen Katalysatoren der Fall ist, ist mir keine Mittheilung bekannt, aus Analogieschlüssen ist anzunehmen, dass die katalytische Wirkung der andern Metalle in gleicher Weise beeinträchtigt wird, während die Verunreinigungen den beschleunigenden Einfluss der Oxyde vermutlich nicht aufheben.

Oberhalb 400° wird nun die Reaction



in merkbarer Weise unvollständig. Bei jeder Temperatur zerfällt Schwefeltrioxyd oder bildet sich aus seinen Componenten solange, bis ein bestimmtes Concentrationsverhältniss von SO_3 , SO_2 und O_2 erreicht ist. Sowohl Bildung wie Zerfall werden von demselben Katalysator in gleicher Weise beschleunigt. Entsprechend der grossen Wärmetönung der Reaction muss sich bei Temperatursteigerung das Gleichgewicht sehr zu Ungunsten des Trioxides verschieben, bei 1000° ist der Zerfall, der bei 400° eben merklich wird, fast quantitativ. Während Temperaturerhöhung die Reactionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht — unter Platincontact ist diese bei 500° ungefähr 200 mal grösser als bei 400** — wird das Gleichgewicht sehr zu Ungunsten des Productes, das gewonnen werden soll, verschoben; die nach längerer Zeit überhaupt erreichbare Ausbeute geht zurück. Aus Rücksicht auf die Geschwindigkeitsverhältnisse kann die Technik schlechterdings nicht bei einer Temperatur arbeiten, bei welcher die Reaction als eine vollständig bezeichnet werden darf. Um nun eine möglichst quantitative Ausbeute in kurzer Zeit zu erreichen, müssen zunächst (unabhängig von der Arbeitstemperatur) die richtigen Consequenzen aus dem Massenwirkungsgesetze gezogen werden.

Durch Erhöhung der Concentration des verschwindenden oder Erniedrigung der Concentration des entstehenden Stoffes müssen günstigere Verhältnisse sowohl für Ausbeute wie für Geschwindigkeit erzielt werden. Von den verschwindenden Stoffen kann die Concentration des Schwefeldioxydes nicht beliebig erhöht werden, der technische Effect

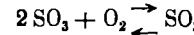
¹⁷⁾ Eine Zusammenstellung der verschiedenen Katalysatoren findet sich im engl. Patent Nr. 1385, 1901.

^{**)} Engl. Pat. 1385, 1902.

besteht ja gerade darin, möglichst viel Dioxyd in Trioxyd zu verwandeln; wohl aber kann der Sauerstoff, der ja im Gemisch der atmosphärischen Luft in unendlich grossen Mengen kostenlos zur Verfügung steht, in beliebig grossem Überschuss verwandt werden. Der Vortheil eines grossen Luftüberschusses ist zuerst vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim¹⁸⁾ (wie es scheint ohne Kenntniß des Massenwirkungsgesetzes auf rein empirischem Wege) erkannt worden. Nun besteht die Luft aus 80 Proc. Stickstoff und 20 Proc. Sauerstoff, es ist deswegen bei Verwendung von Luftsauerstoff ausgeschlossen, die Concentration des Sauerstoffes auf mehr als 20 Vol.-Proc. zu bringen. Nach den im Mannheimer Patent gemachten Angaben werden die Röstgase, welche 6—8 Vol.-Proc. SO_2 enthalten, mit soviel trockener Luft versetzt, dass das Gasgemisch noch 2—3 Vol.-Proc. SO_2 enthält, also es wird den Röstgasen ungefähr die dreifache Menge Luft zugesetzt. Während die unverdünnten Röstgase 10 Vol.-Proc. Sauerstoff enthalten, beträgt dessen Concentration danach in den mit Luft versetzten $\frac{3 \times 20 + 10}{4} = 17,5$

Vol.-Proc. Die Zahl kommt der im Maximum erreichbaren von 20 Vol.-Proc. schon ziemlich nahe. Eine einfache Rechnung zeigt, dass, um sie noch zu erhöhen, ein ganz bedeutender Luftüberschuss (bei Verwendung der 10-fachen Menge Luft würde der Sauerstoffgehalt $\frac{10 \times 20 + 10}{11} = 19$ Vol.-Proc. betragen)

erforderlich ist. Durch weiteren Luftzusatz kann also die Ausbeute auch theoretisch¹⁹⁾ nur sehr wenig gesteigert werden. Die Sachlage wäre eine ganz andere, wenn statt der Luft reiner Sauerstoff zum Abrösten und zum Verdünnen der Röstgase zur Verfügung stände; denn dann würde ja der Sauerstoffgehalt nach dem Mannheimer Verfahren, anstatt auf 17—18, auf 97—98 Vol.-Proc. gebracht werden können. Wenden wir das Massenwirkungsgesetz in seiner quantitativen Form an (diese ist für den vorliegenden Fall allerdings nicht experimentell geprüft, doch muss nach den thermodynamischen Gesetzen diese Beziehung erfüllt sein), so ist im Gleichgewicht das Concentrationsverhältniss bei der Reaction:



für jede Temperatur durch die Formel:

$$\frac{c_{\text{SO}_3}^2}{c_{\text{SO}_2}^2 c_{\text{O}_2}} = \text{Const.}$$

geregelt.

¹⁸⁾ D. R. P. 108446.

¹⁹⁾ Wie weit rein technische Gründe (Heizungen, Abkühlungsverhältnisse, Bewegung der Gasmassen) für die Fabrikation maassgebend sind, soll hier nicht erörtert werden.

Der Ausbeutecoëfficient

$$\frac{c_{SO_3}}{c_{SO_2}}$$

ist danach nur von der Concentration des Sauerstoffes abhängig und zwar der Quadratwurzel aus letzterer direct proportional. Bei Erhöhung der Sauerstoffconcentration auf das Vierfache muss er also auf das Doppelte steigen.

Ein ähnlicher Effect wie durch Concentrationserhöhung der verschwindenden Stoffe muss durch Concentrationsverminderung der entstehenden Stoffe erzielt werden. Der für die Fabrikation des Anhydrides sich hieraus ergebende Vortheil ist neuerdings von den Höchster Farbwerken erkannt worden²⁰). Wenn das Anhydrid auf irgend eine Weise aus dem Reactionsgemisch entfernt wird, dann ist ja dadurch, dass $c_{SO_3} = 0$ wird, das Gleichgewicht gestört, es muss daher wieder so lange Reaction eintreten (und diese verläuft um so rascher, je weiter wir vom Gleichgewicht entfernt sind), bis soviel SO_3 entstanden ist, wie der Gleichgewichtsconcentration entspricht. Auf diese Weise ist es möglich, auch bei ungünstiger Gleichgewichtslage schliesslich alles Dioxyd in Trioxyd zu verwandeln²¹). Diesem Verfahren, durch continuirliche oder successive Wegnahme des entstehenden Körpers immer wieder Neubildung desselben Stoffes zu bewirken, dürfte bei allen unvollständigen Reactionen eine grosse Bedeutung zukommen.

Wenn man im Contactofen nicht unter Atmosphären-, sondern höherem Druck arbeitet²²), so muss, da ja bei Bildung von Schwefeltrioxyd aus Dioxyd und Sauerstoff eine Volumenverminderung eintritt, eine günstigere Ausbeute sich ergeben. Quantitativ lässt sich der Einfluss des Druckes auf die Ausbeute in ähnlicher Weise wie die der Concentrationserhöhung des Sauerstoffs berechnen.

Bei einem Process, bei dem durch Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit einerseits bedeutend steigt, andererseits das Gleichgewicht ungünstig verschoben wird, spielt die Beobachtung der richtigen Temperaturverhältnisse eine wesentliche Rolle. Soll der Vorgang in einer Operation volzogen werden, so muss sich hierfür ein Temperaturoptimum

²⁰) Engl. Pat. 1901, No. 2368.

²¹) Nach einer Notiz Lunge's (diese Zeitschr. 1900, S. 81) verarbeiten einige Fabriken das im Contactofen nicht umgesetzte Dioxyd in den Bleikammern. Nach dem Höchster Verfahren ist nach Absorption des Trioxydes dieses ebenso gut zur Herstellung weiterer Mengen Anhydrid im Contactofen geeignet.

²²) D.R.P. 42 215.

ausfindig machen lassen. Dieses liegt nach Knietsch bei der Fabrikation des Schwefeltrioxyds unter Platincontact bei etwa 450°, denn hier ist die Geschwindigkeit einerseits schon genügend gross und die Ausbeute noch nahezu quantitativ. Ist nun die Temperatur von 400° bis 500° die einzige, welche für eine rationelle Fabrikation des Anhydrids geeignet ist? Die beiden neuen Höchster Patente verneinen diese Frage. Nach engl. Pat. No. 1385 (1901) wird je nach dem Stadium des Processes bei verschiedenen Temperaturen, und zwar da, wo es nur auf die Geschwindigkeiten ankommt, bei möglichst hoher, und da, wo die Ausbeute in Betracht kommt, bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet. In dem ersten Stadium des Processes ist ja noch kein Trioxyd anwesend, man ist auch noch weit von dem Gleichgewicht entfernt, welches bei hohen Temperaturen erreicht werden kann. Es kann daher der erste Umsatz bei einer hohen Temperatur stattfinden, und wenn für diese der Gleichgewichtszustand erreicht ist, auf eine tiefere übergegangen werden, um die Ausbeute zu vervollkommen. Allerdings kann bei diesen Verfahren die Geschwindigkeit in nächster Nähe des Gleichgewichts, also da, wo sie besonders klein ist, nicht erhöht werden, doch wird in Summa dabei erreicht, dass in gleichen Zeiten und mit denselben Apparaten ein höherer Umsatz mit gleicher Ausbeute stattfindet. Auch können bei höheren Temperaturen statt des theueren Platins verschiedene billige Katalysatoren, deren Wirkungsgebiet erst hier beginnt, verwandt werden.

Das andere bereits erwähnte Patent der Höchster Farbwerke (engl. Pat. 1901, No. 2368) ist ja einigermaassen unabhängig davon, wie weit die Reaction vollständig ist, da durch öftere Entfernung des Trioxyds aus dem Reactionsgemisch schliesslich doch alles Dioxyd in Trioxyd verwandelt wird. Vom wirthschaftlichen Standpunkte empfiehlt es sich — und dies wird in der Patentschrift besonders betont — bei höheren Temperaturen zu arbeiten, da trotz der ungünstigen Verschiebung des Gleichgewichtes in Folge der enorm gesteigerten Reactionsgeschwindigkeit in gleichen Zeiten mit denselben Apparaten eine bedeutend grössere Menge Dioxyd in Trioxyd übergeführt wird. Würde man übrigens mit Sauerstoff statt Luft den Process leiten, so könnte man das nach Absorption des Trioxyds übrig gebliebene Gemenge von Sauerstoff und Schwefeldioxyd stets dem neuen Reactionsgemisch beimengen und so in sehr einfacher Weise auch bei sehr hohen Temperaturen unter Verwendung billiger

Contactsubstanz mit quantitativer Ausbeute arbeiten. Bei Verwendung von Luft würde nach diesem Verfahren der Gehalt an Stickstoff stets steigen, der an Sauerstoff abnehmen und dem entsprechend die bei jeder Operation erreichte Ausbeute zurückgehen.

In letzter Zeit ist versucht worden, dieselben Gesetze, welche das Contactverfahren regeln, auch auf den Bleikammerprocess anzuwenden. Mit Recht bemerkt Lunge, dass der in der Bleikammer sich abspielende Process, die Bildung hydratischer Schwefelsäure ein praktisch vollständiger bei der Maximaltemperatur von 90° ist, die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht daher hier nicht angewandt werden können. Es handelt sich hier also nur um die Ausnutzung der Gesetze von den Reactionsgeschwindigkeiten. Mit steigender Temperatur beobachten wir durchweg ein Wachsen der Geschwindigkeit, es ist deswegen überraschend, dass eine vollständig verlaufende Reaction ein „Temperaturoptimum“ hat. Die katalytische Wirkung der Stickoxyde dürfte beim Bleikammerprocess wohl zweifellos auf Zwischenreactionen beruhen, und in der Art dieser Zwischenstufen scheint mir auch die Erklärung für das „Temperaturoptimum“ zu liegen. Bei jeder Pseudokatalyse haben wir es mit mindestens zwei Zwischenreactionen zu thun, deren Geschwindigkeit im Allgemeinen nicht gleich, sondern sehr verschieden gross ist. Die Geschwindigkeit der raschen Zwischenreaction zu erhöhen, ist im Allgemeinen nicht nötig, bei jeder Pseudokatalyse hängt das Tempo der Gesammtreaction der Hauptsache nach von der langsamer verlaufenden Zwischenreaction ab. Lunge hat mit zum Mindesten sehr grosser Wahrscheinlichkeit bewiesen, dass der Mechanismus der katalytischen Wirkung der Stickoxyde auf intermediärer Bildung von Nitrosylschwefelsäure beruht. Nun spielt sich der Bleikammerprocess, da ja in der Bleikammer sich immer Wasser als Nebel, also in feinvertheiltem, flüssigem Zustande befinden muss, in zwei Phasen, der flüssigen und der gasförmigen, ab. Mit steigender Temperatur verwandelt sich immer mehr Wasser (Nebel) in Dampf. Zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ist flüssiges Wasser nötig, so dass bei Concentrationsabnahme des letzteren auch die Geschwindigkeit der einen Zwischenreaction abnehmen muss. Ferner ist diese Zwischenreaction bei kleiner Wasserconcentration nach Lunge eine unvollständige. Wir haben es danach hier mit einem auch wissenschaftlich hoch interessanten Fall von Pseudokatalyse zu thun: Die directe Reaction ist praktisch nicht umkehrbar, die eine Zwischenreaction dagegen ist umkehrbar.

Die Folge davon muss sein, dass dann nach längerer Zeit von dem Ausgangsproducte (SO_2) zwar nichts mehr übrig bleibt, aber ein Theil des Zwischenproductes, der Nitrosylschwefelsäure, dann unzersetzt bleiben muss, wenn nicht durch genügenden Wasserüberschuss diese auch praktisch vollständig zersetzt werden kann. Schliesslich müssen, wie bei jedem heterogenen Processe, auch beim Bleikammerprocess Condensations- und Absorptionsgeschwindigkeiten auf die Gesammtgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluss ausüben. Ein näheres Eingehen auf die Geschwindigkeitsverhältnisse im Bleikammerprocess muss denen überlassen bleiben, welche mit diesen complicirten Vorgängen genauer vertraut sind.

Ohne Zweifel werden die in dieser Abhandlung kurz besprochenen Gesetzmässigkeiten sich auf eine grosse Reihe technischer Processe (Hydratisirung des Gyps, Lösungsgleichgewichte, z. B. bei der Gewinnung von Ätznatron aus Soda und Kalk, Hochofенprocess, sowie viele organische Reactionen) mit Erfolg anwenden lassen. Die Zeit, in welcher alle wissenschaftlich ausgebildeten Chemiker mit den Elementen der chemischen Dynamik vertraut sein werden, dürfte vielleicht nicht mehr zu fern liegen.

Die Untersuchung von Grubenwettern.

Von C. Androwsky.

Nach den im Oberbergamtsbezirk Breslau geltenden Bestimmungen muss die Grubenluft nicht nur auf Kohlensäure und Methan, sondern auch auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht werden. Der Bestimmung von Kohlensäure und Methan dient allgemein der Schondorff'sche Apparat. Sauerstoff musste besonders, z. B. im Orsat'schen Apparat, bestimmt werden. Es lag nun der Gedanke nahe, durch Einfügung eines Sauerstoffabsorptionsgefäßes in den Schondorff'schen Apparat mittels desselben auch die Sauerstoffbestimmung vorzunehmen. Um dies zu ermöglichen, musste jedoch die Eintheilung der Schondorff'schen Abmessbürette geändert werden, da dieselbe in ihrer jetzigen Form nur die Bestimmung von höchstens 14 Proc. Sauerstoff gestattet hätte. Noch ein anderer Übelstand machte sich bei der bisherigen Eintheilung der Schondorff'schen Bürette bemerkbar. Bei Untersuchung von Bläsern und Brandfeldgasen, erstere mit 20—100, letztere mit 4—20 Proc. Methan, musste vorher mit atmosphärischer Luft verdünnt werden, erstens um den zur Verbrennung des Methans nötigen