

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  $90^{\circ}$  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 nöthig, bei jeder Pseudokatalyse hängt das Tempo der Gesamtreaction 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 nöthig, so dass bei Konzentrationsabnahme des letzteren auch die Geschwindigkeit der einen Zwischenreaction abnehmen muss. Ferner ist diese Zwischenreaction bei kleiner Wasserkonzentration 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 ( $\text{SO}_2$ ) 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 Gesamtgeschwindigkeit 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 Gypses, Lösungsgleichgewichte, z. B. bei der Gewinnung von Ätznatron aus Soda und Kalk, Hochofenprocess, 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 nöthigen

Sauerstoff zuzuführen und zweitens um Explosionen, die bei mehr als 4 Proc. eintreten, zu vermeiden. Die Verdünnung erfolgte in der Weise, dass man die Bürette bis 430 mit atmosphärischer Luft füllte, dann mit der die Probe enthaltenden Schondorff'schen Röhre verband und nun eine beliebige Menge des zu untersuchenden Gases hinzusaugte. Durch Diffusion entstand aber hier immer ein mehr oder weniger grosser Fehler, da man den Druck nie so reguliren konnte, dass ein Diffundiren der bereits abgemessenen Verdünnungsluft nach der die Gasprobe enthaltenden Schondorff'schen Röhre ausgeschlossen war.

Es ist mir nun gelungen, eine Bürette zu construiren, die diesem Übelstande abhilft und zu gleicher Zeit die Bestimmung des Sauer-

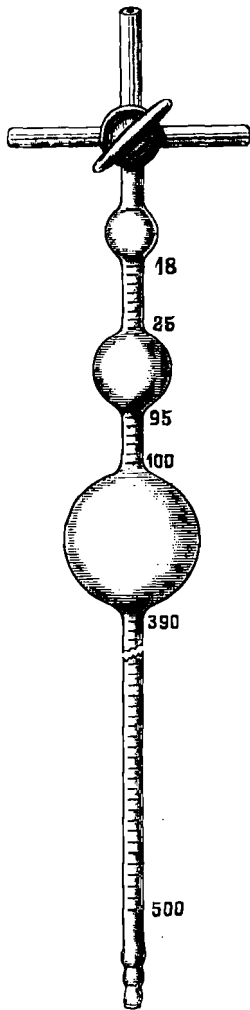


Fig. 1.

stoffs gestattet. Mittels der neuen Bürette (Fig. 1) kann man zuerst eine bestimmte Gasmenge abmessen und dann die Verdünnungsluft hinzufügen. Dieselbe fasst, wie die Schondorff'sche, 500 Raumtheile. Drei oben angeblasene Kugeln von ca. 20, 70 und 290 Raumtheilen Inhalt ermöglichen es, dass bei handlicher Länge der Bürette die Raumtheile von 18—25, 95—100 und 390—500 (entsprechend 22 Proc. Sauerstoff) bei einiger Übung mit einer Genauigkeit von 0,1 (= 0,01 Proc. Methan) abgelesen werden können, was bei einer ebenso langen, aber ganz durchgetheilten Bürette unmöglich wäre, da hier die Theilstriche so nahe zusammenrücken würden, dass höchstens noch 0,5 mit einiger Genauigkeit abgelesen werden könnten.

Bei der Untersuchung von Bläsern und Brandfeldgasen misst man nun zuerst 18—25 bez. 95—100 Raumtheile des zu untersuchenden Gases ab und fügt dann erst durch Herstellen eines Minderdruckes und Verbindung mit der

äusseren Luft die nöthige Verdünnungsluft hinzu, nachdem man das Untersuchungsgas aus der Capillare unter geeigneter Stellung des Zweiweghahns hinausgeblasen hat.

Bemerken möchte ich noch, dass bei meiner Bürette das Thermometer unmittelbar neben den Kugeln angebracht ist; durchaus unrichtig ist es, das Thermometer neben der unten befindlichen engen Messröhre anzubringen, wie dies bei einigen ähnlichen Apparaten geschieht. Der hierdurch hervorgerufene Fehler kann, wie sich Verfasser selbst überzeugt hat, unter Umständen mehrere Zehntel Procent Methan betragen.

Ausser einem Sauerstoff-Absorptionsgefäss habe ich ausserdem noch ein solches zur event. Bestimmung von Kohlenoxydgas, die ja mitunter ebenfalls verlangt wird, in den Apparat eingefügt.

Der ganze Apparat, mit Hülfe dessen nunmehr die Untersuchung eines jeden Gasgemisches auf Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxydgas und Methan erfolgen kann, wird durch nebenstehende Skizze veranschaulicht. Die Handhabung desselben ist folgende:

1. Untersuchung gewöhnlicher Grubenluft. Man verbindet die Abmessbürette *B* (Fig. 2) mit der Schondorff'schen Röhre, entfernt aus der Capillare in der üblichen Weise die Aussenluft und saugt nun ca. 500 Bestandtheile der zu untersuchenden Luft an. Man stellt durch Heben des Quecksilbergeässes *C* einen kleinen Überdruck her, schliesst den Quetschhahn *Q*<sub>1</sub>, lässt den Überdruck entweichen und verbindet mit Manometer *M*, welches mittels *Q*<sub>2</sub> auf Null eingestellt wird. Nun liest man den Stand des Quecksilbers in *B* und des Thermometers *T* ab und bestimmt durch Hinüberdrücken nach *A*<sub>1</sub> die Kohlensäure, hierauf in üblicher Weise durch Hinüberdrücken nach *V* und Verbrennen das Methan. Alsdann misst man zum zweiten Male ca. 500 Raumtheile ab und bestimmt nun durch Hinüberdrücken nach *A*<sub>2</sub> Sauerstoff + Kohlensäure und findet den Sauerstoffgehalt nach Abzug der vorher gefundenen Kohlensäure. Soll auch auf Kohlenoxydgas untersucht werden, dann drückt man nun die Luft nach *A*<sub>3</sub> hinüber und verfährt wie gewöhnlich.

2. Untersuchung von Brandfeldgasen oder dgl., Methangehalt 4 bis 20 Proc. Man saugt 95—100 Raumtheile des zu untersuchenden Gases an, stellt einen Überdruck her, schliesst *Q*<sub>1</sub>, lässt den Überdruck entweichen und verbindet mit *M*, welches mittels *Q*<sub>2</sub> auf Null eingestellt wird, liest ab und fügt in der oben beschriebenen Weise die Verdünnungsluft hinzu. In diesem Ge-

misch bestimmt man nur den Gehalt an Methan und rechnet auf die abgemessene Gasmenge um. Hierauf misst man ca. 500 Raumtheile des zu untersuchenden Gases ab und bestimmt nacheinander durch Hinüberdrücken nach  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxydgas.

Brandfelde im 3. Flötz, 7. Sohle der Schwesternschächte zu Hermsdorf, Bez. Breslau:

	Proc. $\text{CH}_4$	Proc. $\text{CO}_2$	Proc. O	Proc. CO
1	5,25	11,19	1,95	0,0
2	7,90	11,91	0,47	—
3	11,51	11,49	0,28	—
4	7,40	10,80	2,80	—

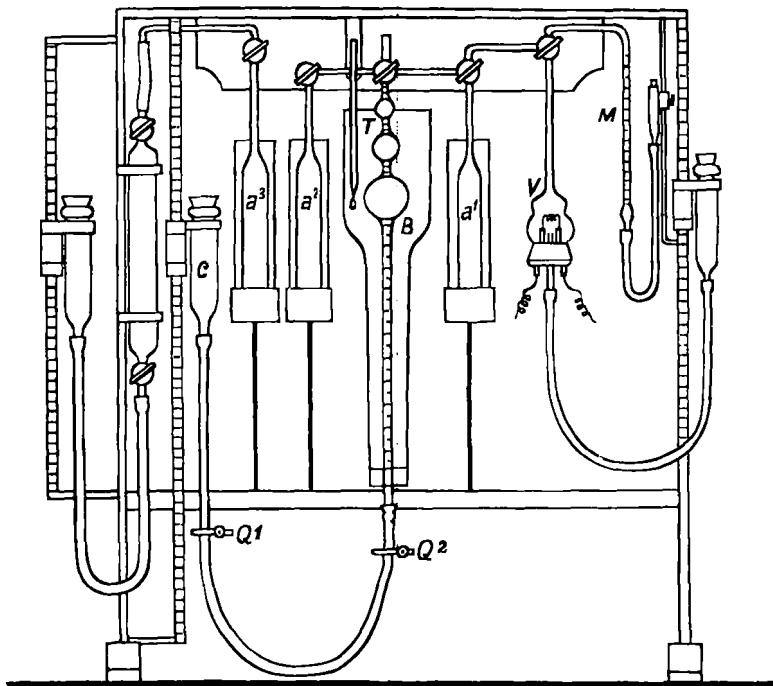


Fig. 2.

3. Untersuchung von Bläsern und ähnlichen Gasarten, Methangehalt 20 bis 100 Proc. Man misst 18—25 Raumtheile ab und verfährt wie bei 2.

Zum Schluss führe ich einige mit dem neuen Apparate gewonnene Untersuchungsergebnisse von Brandfeldgasen auf hiesiger Grube an; sämtliche Proben stammen aus dem

Der Apparat wird durch die Firma J. H. Büchler, Breslau, hergestellt, auch ändert dieselbe Schöndorff'sche Apparate durch Einfügen der neuen Bürette und eines resp. zweier Absorptionsgefäße, je nachdem nur die Sauerstoffbestimmung oder Sauerstoff- und Kohlenoxydgas-Bestimmung hinzugewünscht wird, in den obigen Apparat um.

## Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 12./25. September 1902.

W. Kurbatoff berichtet über seine Untersuchungen der Verdampfungswärme des Anilins unter reducirtem Druck. Es wurden Bestimmungen bei den Temperaturen von  $126,5^\circ$  (125 mm Druck) bis  $184^\circ$  (751 mm) ausgeführt. Die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und Temperatur ist von sehr complicirter Natur. Beim Fallen der Temperatur wächst erst die wahre Verdampfungswärme rasch, dann aber sehr langsam, den Curven der associirten Flüssigkeiten ähnlich. Die Dichte des gesättigten Dampfes zeigt ein Maximum gegen  $135,5^\circ$ . Der Verf. schliesst daher, dass Anilin eine associirte Flüssigkeit vorstellt. — Der Verf.

macht weiter Mittheilung über die Schiff'sche Regel der Änderung der Wärmecapacität von organischen Flüssigkeiten mit der Temperatur. Auf Grund seiner früheren Untersuchungen des Anilins<sup>1)</sup>, sowie neuer Untersuchungen des Pseudocumols und Äthylbenzoats kommt der Verf. zu der Überzeugung, dass die Regel nicht richtig ist und beim Extrapoliren falsche Resultate ergeben kann.

Derselbe Forscher hat die Verdampfungswärme und Wärmecapacität des Quecksilbers bestimmt; die erste wird von ihm durch die Formel

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1902, 658.