

obigen Angaben ausgeführten Fällungen mit alter Molybdänlösung wurde unter ganz gleichen Temperaturverhältnissen gearbeitet. Nach ca. 10 Minuten hatte das Wasserbad 80° wieder erreicht oder wenigstens fast erreicht. Eine unvollständige Fällung habe ich übrigens auch bei etwas niedrigerer Temperatur (ca. 70°) nie beobachtet. Ausgewaschen wurde der mit alter Molybdänlösung erhaltene Niederschlag

mit verdünnter alter Molybdänlösung und so dann genau nach Wagner weiter verarbeitet. Nur wurde bis zur Gewichtsconstanz geäugt und die dabei auftretenden geringen Mengen flüchtigen Phosphorsäureanhydrids berücksichtigt.

Ausserdem wurden durch Eindampfen von 50 ccm ursprünglicher Thomasmehllösung mit Salzsäure etc. die vorhandenen Mengen citronensäurelöslicher Kieselsäure bestimmt.

| Laufende<br>No. | Gelöste<br>Kieselsäure<br>SiO <sub>2</sub><br>Proc. | Wahrer<br>Gehalt an<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>Proc. | Alte Molybdänlösung               |  |   |   | Wagnersche Molybdänlösung                                    |   |   |  |
|-----------------|---|---|-----------------------------------|--|---|---|--|---|---|--|
|                 |   |   | Dauer des<br>Erhitzeos<br>Minuten | Dauer des<br>Stehens bei<br>Zimmer-<br>temperatur<br>Stunden | geglühter<br>Nieder-<br>schlag als<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ber.<br>Proc. | im geglühten<br>Nieder-<br>schlag SiO <sub>2</sub><br>Proc. | Dauer des<br>Stehens bei<br>Zimmer-<br>temperatur<br>Stunden | geglühter<br>Nieder-<br>schlag als<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ber.<br>Proc. | im geglühten<br>Nieder-<br>schlag SiO <sub>2</sub><br>Proc. |  |
|                 |   |   |                                   |  |   |   |  |   |   |  |
| 1               | 5,46  | 14,98   | 30                                | 5  | 14,93   | 0,10  | 5  | 15,13   | 0,16  |  |
| 2               | 6,88  | 15,94   | do.                               | do.  | 15,97   | 0,06  | do.  | 16,10   | 0,16  |  |
| 3               | 6,94  | 16,38   | do.                               | do.  | 16,40   | 0,06  | do.  | 16,50   | 0,14  |  |
| 4               | 7,24  | 18,05   | do.                               | 48   | 18,07   | 0,08  | 48   | 20,87   | 2,47  |  |
| 5               | 12,36   | 17,76   | do.                               | 16   | 17,79   | 0,04  | 1  | 17,98   | 0,20  |  |
|                 |   |   | 15                                | ½  | 17,85   | fehlt   | 1  | 17,98   | 0,20  |  |
|                 |   |   | do.                               | 1  | 17,86   | fehlt   | 1½   | 17,90   | 0,18  |  |
|                 |   |   | do.                               | 21   | 17,83   | 0,02  | 2  | 18,04   | 0,20  |  |
|                 |   |   |                                   |  |   |   | 4  | 18,01   | 0,22  |  |
|                 |   |   |                                   |  |   |   | 16   | 18,58   | 0,98  |  |
|                 |   |   |                                   |  |   |   | 19   | 19,10   | 1,52  |  |

In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, ausgedrückt in Procenten des verwandten Thomasmehl's.

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich zunächst, dass man sehr wohl auch bei Verwendung von Wagner'scher Molybdänlösung eine wesentliche Verunreinigung der Niederschläge durch Kieselsäure vermeiden kann, wenn man nur bald filtrirt. Selbst bei dem an citronensäurelöslicher Kieselsäure abnorm reichen Thomasmehl No. 5 erhielt ich nach vierstündigem Stehenlassen ein nicht viel zu hohes Ergebniss. Vielleicht sind meine Niederschläge deswegen nicht so stark mit Kieselsäure verunreinigt als die anderer Versuchsansteller<sup>1)</sup>, weil ich alles Umrühren beim Arbeiten nach Wagner vermieden habe, da die Wagner'sche Vorschrift nichts davon sagt.

Ebenso unzweifelhaft geht aber auch aus den vorstehenden Zahlen hervor, dass die Verwendung der alten Molybdänlösung entschieden vortheilhafter ist. Die Lösung ist einfacher und billiger herzustellen, der damit erzeugte gelbe Niederschlag ist dichter und wird deshalb nicht so leicht beim Decantiren aufgeschlämmt und mit auf das Filter gespült. Diese willkommenen Vortheile sind aber unwe sentlich gegenüber dem einen grossen Vorzug vor dem Arbeiten mit der Wagner'schen Molybdänlösung, den ich durch die vorstehenden Ausführungen in das rechte Licht zu stellen bemüht war, dass man des lästigen

Zwanges, die Fällungen bald zu filtriren, ent hoben ist und unbesorgt mit dem Filtriren bis zum nächsten Tage warten kann.

### Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

Von Dr. E. Haagn.

Herr Dr. Fr. Riedel hat in Heft 34 dieser Zeitschrift eine Kritik der Ausführungen Prof. Lunge's, sowie meiner kurzen Abhandlung veröffentlicht. Die Kampfesweise des Herrn Riedel ist schon von Herrn Prof. Lunge treffend gekennzeichnet worden, so dass ich auf ein detaillirtes Eingehen auf die Angriffe verzichten kann. Wie genau es Herr Riedel mit den Fundamenten nimmt, auf denen er seine Theorie baut, erweist sich, wenn man seine Ausführungen über umkehrbare Reactionen mit dem gleichbenannten Capitel in Nernst's Theoretischer Chemie, 1. Auflage S. 341—343 vergleicht.

Ich will nun aber auf die Theorie des Herrn Riedel zu sprechen kommen.

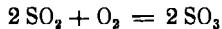
Wenn man Jemand darüber belehren will, was der Technik frommt und was „der tüchtige Betriebsführer mit Geringschätzung bei Seite wirft“, so wäre es wohl angebracht, dass man seine eigene Theorie vom praktischen Standpunkt einer Kritik unterwirft. Was der Betriebsführer braucht, sind Zahlen, die er dann in Geldwerth umrechnen kann. Im Nachstehenden will ich nun kurz zeigen, zu welchen Zahlenwerthen man bei der von

<sup>1)</sup> Siehe namentlich Emmerling, Landw. Vers.-Stat. Bd. 56 (1901) S. 16.

Herrn Riedel so warm empfohlenen statischen Untersuchung beim Bleikammerprocess gelangt.

Herr Dr. Th. Meyer hat versucht, das Massenwirkungsgesetz auf den Bleikammerprocess anzuwenden. Herr Riedel bemüht sich nun überhaupt nicht, seine Ausführungen zu beweisen, sondern deducirt aus der allgemeinen Gleichung. Wie gefährlich ein solches Verfahren sein kann, zeigt sich besonders in diesem Falle. Gerade für den Bleikammerprocess lässt sich sehr einfach aus den vorhandenen Beobachtungen eine wenn auch rohe Schätzung des Gleichgewichtes erzielen, die uns sicher nur einen zu kleinen Umsatz, als er diesem entspricht, angibt.

Durch die Untersuchungen von Knietsch ist man über die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaction



ziemlich genau unterrichtet.

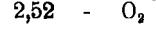
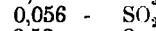
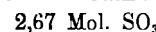
Nun können wir aber die Reaction des Bleikammerprocesses unter Weglassung des katalytischen Einflusses der Stickoxydverbindungen als Fortsetzung obiger Reaction betrachten. Eine einfache Überlegung zeigt, dass wir die Reaction in zwei Theile zerlegen können: 1. in die oben angegebene und 2. in die Hydratisirung des gebildeten  $\text{SO}_3$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch die zweite Reaction kann die erste unmöglich so beeinflusst werden, dass sie weniger weit im Sinne von links nach rechts verläuft, denn dann müsste  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{SO}_3$  zersetzend einwirken, was chemisch schon wenig wahrscheinlich ist. Hingegen wird die Reaction in umgekehrtem, also den Umsatz fördernden Sinne beeinflusst, dadurch dass fortwährend  $\text{SO}_3$  der Reaction entzogen wird. Auf diesen Punkt hat Herr Dr. Th. Meyer in seinem Vortrag hingewiesen und dessen Bedeutung richtig gewürdiggt. Auf Grund dieser Darlegungen kann man wenigstens eine beiläufige Schätzung des Gleichgewichtes des Bleikammerprocesses anstellen.

Für den Anhydridprocess fand Knietsch bei Verwendung von Röstgasen, die 7 Proc.  $\text{SO}_2$ , 10 Proc.  $\text{O}_2$  und 83 Proc.  $\text{N}_2$  enthielten, bei  $400^\circ$  einen Umsatz von 98—99 Proc. Nehmen wir die erste Zahl an, um den Umsatz ja nicht etwa zu hoch anzunehmen, so stellt sich die Berechnung des Gleichgewichts folgendermaassen. Bezeichnen wir mit  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  die Concentrationen von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{SO}_3$ , so ergibt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{C_3^2}{C_1^2 C_2} = k \quad \text{oder} \quad \frac{C_3}{C_1} = \sqrt{k} C_2,$$

die zweite Formel ergibt das gesuchte Verhältniss von  $\text{SO}_3$  zu  $\text{SO}_2$ . Bei Annahme eines Umsatzes von 98 Proc. berechnet sich  $k$  folgendermaassen:

Es sind in 1 cbm enthalten



$$k = \frac{\left(\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2}\right)^2}{\frac{\text{O}_2}{\text{O}_2}} = \frac{2270}{2,52} = 900.$$

Nun handelt es sich aber um die Berechnung des Gleichgewichtes bei der Temperatur des Bleikammerprocesses, über welches Bestimmungen fehlen. Zur Berechnung können wir aber die van 't Hoff'sche Formel verwenden:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

deren Integration ergibt

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{q(T_2 - T_1)}{4,56 T_1 T_2},$$

wenn  $q$  unabhängig von der Temperatur ist, was wohl in erster Annäherung der Fall sein dürfte. Nehmen wir als höchste Temperatur  $100^\circ$ , so ergiebt sich  $q = -22600$  Wärmetönung der Reaction

$$T_2 = 673^\circ, K_2 = 900 \text{ bei } 400^\circ T_1 = 373^\circ.$$

Wir erhalten

$$\log K_1 - \log K_2 = \frac{22600 \times 300}{4,560 \times 673 \times 373},$$

$$K_1 = 2,14 \times 10^8 \text{ bei } 100^\circ.$$

Hieraus berechnet sich das Verhältniss von  $\text{SO}_3$  zu  $\text{SO}_2$  zu

$$\sqrt{K} \times 2,50 = 2,32 \times 10^4 = 23200$$

oder der Umsatz zu 99, 996 Proc.

Als Controlbeispiel sei die Berechnung des Umsatzes in obiger Weise angegeben. Die Berechnung ergiebt für  $600^\circ$

$$K = 18,4,$$

daher ein Umsatz von 82,3 Proc., nach Knietsch ist dieselbe 80,0 Proc.

$$\text{für } 700^\circ$$

$$K = 3,58,$$

daher ein Umsatz von 76 Proc., nach Knietsch von 70 Proc.

Die Abweichung ist bedingt durch die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur, die als unbestimmt nicht in Rechnung gezogen werden kann. Bei der Umrechnung auf tiefere Temperaturen wird der Fehler aber immer kleiner sein müssen, so dass wir oben angegebenen Umsatz für  $100^\circ$  als einen Mindestwerth ansehen können. Durch die Hydratisirung beim Bleikammerprocess wird aber  $\text{SO}_3$  entzogen, es wird dadurch das Gleichgewicht gestört und müsste noch weiteres  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  umgewandelt werden. Würde man die Dampfspannung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kennen, so würde man zu Mindestwerthen kommen. So wissen wir nur, dass sie äusserst klein ist, wodurch das Gleichgewicht so verschoben wird, dass der oben angegebene weitgehende

Umsatz überhaupt in praktisch nicht discutirbare Grenzen verlegt wird. Angenommen jedoch, der Umsatz würde durch die Hydratirung nicht beeinflusst, so würde eine Verdünnung des Gemisches auf das Hundertfache eine Verschiebung des Umsatzes auf  $\frac{1}{10}$  bedingen, also 2320 oder 99,96 Proc. Welchen Werth daher die Riedel'schen Schlüsse für die Praxis haben, darüber wird sich jeder Leser am besten selbst ein Bild machen. Denn den „Betriebsführer“ wird es sehr wenig interessiren, ob er theoretisch 99,96, 99,996 oder noch mehr gewinnen könnte, da doch anderweitige Verluste sehr viel grösser sind. Wenn nun Herr Riedel durch Einführung des Ungleichheitszeichens die Berechnung einer Reaction aus einem unvollständigen Gleichgewicht abzuleiten versucht, so muss dies zum Mindesten dann zu Fehlern führen, wenn es auf andere Temperaturen angewandt wird. Bei der praktischen Prüfung würde man gerade zu dem Resultate kommen, welches Herr Riedel bezweifelt. Dadurch dass die Geschwindigkeit der Reaction mit der Temperatur stark ansteigt, würde man für höhere Temperaturen einen grösseren Umsatz finden als bei niederen. Aus diesen Ausführungen folgt, welche bedenklichen Fehler man machen kann, wenn man eine allgemeine Gleichung discutirt, ohne die quantitativen Verhältnisse zu berücksichtigen. Auf den früher erwähnten Fehler möchte ich nochmals besonders aufmerksam machen, da er sehr leicht gemacht wird und sehr oft zu verkehrten Resultaten führen muss. Bei der statischen Untersuchung ist immer zu beachten, dass sich diese nur auf den wirklichen Gleichgewichtszustand bezieht. Durch eine einzige Bestimmung desselben erhalten wir quantitativen Aufschluss über den Einfluss der Mengenverhältnisse der einzelnen reagirenden Stoffe. Nehmen wir statt des wirklichen Gleichgewichtes die Mengenverhältnisse, wie sie sich durch die willkürliche Durchführung eines Versuches ergeben, so dürfen hieraus allgemein keine Schlüsse gezogen werden. Um allen eventuellen Einwänden von vornherein zu begegnen, will ich noch erwähnen, dass man, im Falle die Geschwindigkeit sich nicht ändert, oftmals die Berechnung eines scheinbaren Gleichgewichtes nach dem Massenwirkungsgesetze durchführen kann. Man hat sich aber davor zu hüten, ein solches Verfahren zu verallgemeinern, denn sobald man die Geschwindigkeit durch Temperaturänderung oder durch einen Katalysator verändert, müssen dadurch Fehler entstehen. Ein Aufstellen von Formeln hat in diesem Falle auch nicht den geringsten Werth, denn die allgemeine Regel, dass man durch Vermehr-

rung der Menge des einen reagirenden Stoffes die Umwandlung des anderen vervollkommen kann, thut dieselben Dienste. Dass dann aber eine Formel zur einfachen Decoration herabsinkt, ist klar.

Eine statische Behandlung des Bleikammerprocesses, wie sie Herr Riedel empfiehlt, kann nach diesen Ausführungen nach ziemlich langen und schwierigen Untersuchungen vielleicht wissenschaftlich interessante, niemals aber praktisch belangreiche Resultate liefern. Die Speculationen Riedel's über die günstigste Reactionsführung sind hinfällig.

An diese Ausführungen anschliessend möchte ich noch kurz die Frage berühren, ob beim Bleikammerprocess ein Temperaturoptimum besteht, und welche Wege uns am einfachsten zur Bestimmung desselben führen könnten.

Nach den früher mitgetheilten Zahlen, die, wie ausgeführt, sicher die unterste Grenze der theoretischen Ausbeute geben, spielt das Gleichgewicht keine Rolle, denn dasselbe liegt selbst für  $100^{\circ}$  noch so günstig, dass befriedigende Resultate erzielt werden müssten. Da aber höhere Temperatur Steigerung der Reactionsgeschwindigkeit bedingt, so müsste diese immer günstig wirken. Es liegt daher hier kein analoger Fall zum Anhydridprocess vor. Hingegen kommt ein anderer Umstand in Betracht, der den günstigen Verlauf der Reaction bei höherer Temperatur stören kann.

Die Wirksamkeit eines Katalysators braucht sich nicht nothwendig auf beliebige Temperaturintervalle zu erstrecken. Mit steigender Temperatur kann durch eine dadurch bedingte Änderung der inneren Zusammensetzung des Katalysators die Wirksamkeit verändert oder ganz aufgehoben werden. Um diese Erscheinung als Thatsache zu zeigen, erinnere ich nur an die organischen Enzyme, die, über eine gewisse Temperatur erhitzt, nicht mehr als Katalysatoren wirken, indem sie Zersetzung erleiden. Ein ähnlicher Fall scheint beim Bleikammerprocess vorzuliegen, indem die Stickstoffsauerstoffverbindungen bei höheren Temperaturen in Verbindungen übergehen, die nicht mehr katalytisch wirken, vermutlich indem sie in die niederen Oxydstufen zerfallen. Welchen Einfluss hierauf neben der Temperatur die Zusammensetzung des reagirenden Gasgemenges hat, muss erst die nähere Untersuchung zeigen. Ob hierzu eine andere Annahme als die der Zwischenreactionen zu einem Ziele führen wird, erscheint wenigstens vorläufig sehr zweifelhaft. Schliesslich kommt diese Untersuchung auf die des Brauereichemikers hinaus, der durch Untersuchung der Hefe weit tiefere Einblicke er-

hält, als durch die umständlichsten chemischen Untersuchungen.

Was uns die Theorie für den Bleikammerprocess geben kann, hat Herr Dr. Th. Meyer in seinem Vortrage ausgeführt, und sicher sind die Neuerungen, die er zur Verbesserung des Bleikammerprocesses vorschlägt, höchst beachtenswerth, da sie durch reiche Erfahrungen entstanden sind. Die theoretische Begründung war aber fehlerhaft und daher unhaltbar. Eine systematische physikalisch-chemische Untersuchung würde die Grundlage schaffen, um auch unter solchen veränderten Verhältnissen die richtigen Dispositionen ermitteln zu können. Mit Herrn Dr. Fr. Riedel werde ich mich aber auf keine weitere, die Sache nicht fördernde Polemik einlassen, so lange er nicht zahlenmässige Belege für seine Ausführungen erbringt.

### Zur Untersuchung von Grubenwettern.

In Heft No. 42 auf Seite 1089 veröffentlicht Herr Androwsky einen Artikel über Untersuchung von Grubenwettern. Ich möchte hierzu

bemerken, dass im Anschluss an die Bestimmung des Oberbergamtes Breslau eine eingehende Abhandlung über Untersuchung von Grubenwettern und Grubenbrandgasen bereits von mir in Heft No. 27 dieser Zeitschrift veröffentlicht worden ist, ebenso eine Beschreibung des vom Unterzeichneten für genannte Zwecke modifizierten Brockmann-Schondorff'schen Apparates, der vor Allem den Vortheil hat, dass die Sauerstoffbestimmung nicht hinter einander oder getrennt, sondern gleichzeitig neben der Bestimmung der anderen Bestandtheile vorgenommen werden kann, wodurch besonders bei grösserer Anfertigungszahl von Analysen viel Zeit erspart wird. Auch die Sauerstoffbürette mit der kugelförmigen Erweiterung, die Herrn Androwsky übrigens nach vorher geangener persönlicher Besichtigung meines bereits damals modifizierten Apparates in unserem Laboratorium bekannt sein dürfte und die im Prinzip dasselbe sagt wie die von ihm beschriebene, ist bereits vom Unterzeichneten angegeben. Ferner bringt der Apparat des Unterzeichneten für jede Absorptionsseite ein Manometer, wie das ein genaues Arbeiten vorschreibt, da sowohl das Gas in der Bürette, als auch das Gas in der Capillarröhre der betreffenden Absorptionsseite nach jeder Absorption unter gleichen Druck gebracht werden muss.

Schreiber.

## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 3/16. October 1902.

D. Konowaloff macht Mittheilung über die Empfindlichkeit der Methode der Beobachtung des Trübwerdens von Flüssigkeitslösungen nach Alexejeff. — W. Kistiakowsky berichtet über die Capillareigenschaften einiger cyklierischer Kohlenwasserstoffe. Der Verf. hat nach seiner Methode den Capillarcoefficient von Methylpentamethylen, Methylhexamethylen, 1-1-Dimethylhexamethylen und Menthan (alle durch N. Zelinsky synthetisch dargestellt) bestimmt und dieselben den theoretischen nahe gefunden. Auch wurden einige andere Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe studirt; so wurde die kritische Temperatur von Methylpentamethylen bestimmt und gegen 258 bis 259° gefunden.

In A. Albitzky's Namen wird zur Frage über die Isomerie der Öl- und Elaidinsäure, sowie Ernca- und Brassidinsäure eine Mittheilung gemacht. Derselbe Forscher hat auch die Oxydation von ungesättigten Säuren mit dem Caro'schen Reagens studirt.

In J. Tselikoff's Namen wird über den Mechanismus der Dehydratation von Menthol durch organische Säuren berichtet. Die Reaction verläuft in Gegenwart von Bernstein-, Citronen-, Phtal-, Terephthal- oder Kamphersäure, indem sich zuerst ein saurer Ester bildet, der sich in Gegenwart von freier Säure unter Bildung von Menthen zersetzt.

In A. Lidoff's Namen wird über Analysen von 9 Proben Grubengas berichtet.

Sk.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

G. F. Jaubert. Ueber die Darstellung von Sauerstoff unter Anwendung von Oxylithe. (Bull. de la Soc. chim. de Paris 27/28, 566.)

X Unter obiger Bezeichnung empfiehlt der Verf. Presswürfel, welche bestehen aus einer Mischung von Natrium- oder Kaliumnatriumperoxyd mit wasserlöslichen Permanganaten oder Hypochloriten bei Gegenwart von Spuren von Nickel- oder Kupfersalzen. In Berührung mit kaltem Wasser zersetzen

sich die Mischungen unter Entwicklung von Sauerstoff. Die Metallsalze wirken hierbei nur katalytisch, während die Permanganate und Hypochlorite sich an der Reaction betheiligen. Dieses Verfahren, durch welches man im Kipp'schen Apparate auf einfache Weise chemisch reinen Sauerstoff erzeugen kann, eignet sich besonders für Laboratoriumszwecke.

Der Verfasser hat den so entwickelten Sauerstoff bei der Elementar- resp. Gasanalyse gut verwenden können. -br-