

gefundenen Resultate der Bleibestimmung für genauer halten, wie die bei Anwendung von 1–2 l Wasser nach dem Kühnschen Verfahren erhaltenen, dessen Fehler bei 5 l Wasser bis zu 0,1 mg im Liter gehen sollen. Sie haben diesem gegenüber auch noch den Vorzug, daß ohne besonderen Aufwand von Zeit daneben auch eine genaue Bestimmung des Kupfers möglich ist, was namentlich bei der Analyse von Mineralwässern nicht zu unterschätzen ist. [A. 62.]

## Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von O. WENTZKI.

(Eingeg. 28./4. 1914.)

In Angew. Chem. 27, I, 218 u. ff (1914) teilt Prof. H e m p e l die Resultate dreier auf der Technischen Hochschule in Dresden ausgeführten Arbeiten: „Über den Kammerprozeß der Schwefelsäure.“ mit. Durch eine dieser Studien sollte die Frage entschieden werden, ob man es beim Bleikammerprozeß „mit einem einfachen Oxydationsvorgange zu tun hat, wie O. Wentzki in neuerer Zeit wieder angenommen hat, oder ob man die Bildung eines Zwischenkörpers annehmen muß.“ Bei den betreffenden Versuchen ging man von dem Gedanken aus, daß, sofern die Schwefelsäurebildung in der Kammer einen einfachen Oxydationsprozeß darstellt, die Geschwindigkeit der Reaktion dieselbe sein muß, „gleichgültig, ob die nitrosoen Gase den Stickstoff als Stickstoffperoxyd oder in dem Verhältnis, wie es  $N_2O_3$  entspricht, enthalten.“

Diese Annahme ist von Prof. Hempel nicht näher begründet worden, eine Begründung war aber durchaus notwendig, weil die aus den Versuchsergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen auf dieser Annahme basieren. Ich, für meine Person, vermag mich der Auffassung, daß, sofern Zwischenkörper in der Bleikammer nicht entstehen, Stickstofftetroxyd ebenso schnell wie  $N_2O_3$  mit  $SO_2$  reagieren müsse, nicht anzuschließen.

Nach meiner Ansicht erfolgt die Schwefelsäurebildung in der Bleikammer ohne Bildung von Zwischenkörpern nach dem Schema  $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ . Enthalten die Kammergefäße  $N_2O_4$ , so muß dieses, um mit Schwefeldioxyd reagieren zu können, zunächst nach  $N_2O_4 = 2NO_2$  zerfallen, während  $N_2O_3$ , da es in der Bleikammer stets in  $NO_2$  und  $NO$  dissoziiert ist, sofort mit Schwefeldioxyd in Reaktion treten kann. Hier muß also die Schwefelsäurebildung schneller erfolgen wie bei der Einwirkung von  $N_2O_4$  auf  $SO_2$ . Ist diese Auffassung richtig, dann würde durch die geringere Reaktionsfähigkeit des Stickstoffperoxyds u. a. auch die durch R a s c h i g<sup>1)</sup> mitgeteilte Beobachtung S a u e r s c h n i g s , daß ein anormaler Sauerstoffüberschuß eine Verlangsamung des Kammerprozesses durch  $N_2O_4$ -Bildung bewirkt, eine einfache Erklärung finden.

Prof. H e m p e l ist zwar gleichfalls der Meinung, daß  $N_2O_4$  langsamer reagiert wie  $N_2O_3$ , aber er sucht die Ursache dieser Erscheinung in anderer Richtung. Er sagt unter Hinweis auf die in Tafel 1 (l. c.) graphisch dargestellten Versuchsergebnisse: „Die Kurven lehren, daß  $N_2O_4$  viel langsamer reagiert als  $N_2O_3$ , so daß hierdurch der Beweis erbracht wird, daß von einem einfachen Oxydationsvorgang bei dem Schwefelsäureprozeß in den Kammern nicht die Rede sein kann, daß man daher mit Recht annimmt, daß sich entsprechend den Theorien von L u n g e , R a s c h i g und anderen Forschern Zwischenkörper bilden.“ Diese Schlußfolgerung stützt sich auf die Annahme, daß  $N_2O_4$  und  $N_2O_3$  gleich schnell mit Schwefeldioxyd reagieren müssen, wenn Zwischenkörper in der Bleikammer nicht entstehen, also auf eine unbewiesene Voraussetzung und eine fiktive Tatsache, deren Unrichtigkeit Prof. H e m p e l bewiesen zu haben glaubt. Eine solche Beweisführung muß ich als unzulässig bezeichnen, und erscheint mir daher

auch die Schlußfolgerung Prof. H e m p e l schon aus diesem Grunde unhaltbar zu sein.

Bei den von ihm mitgeteilten Versuchen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Kontraktion gemessen, welche bei der Schwefelsäurebildung infolge des Verschwindens von  $SO_2$ ,  $O$  und  $H_2O$  aus den Reaktionsgasen eintritt. Diese Kontraktion kann jedoch nur dann als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit gelten, wenn die reagierenden Körper identisch, oder wenn Nebenreaktionen ausgeschlossen sind. Im vorliegenden Falle trifft dies aber nicht zu; es sind nicht nur  $N_2O_4$  und  $N_2O_3$  qualitativ verschieden, sondern es finden auch Nebenreaktionen statt, deren Verlauf sich nicht genau verfolgen läßt. Es lassen sich wohl die Kurven 1, 2 und 3 miteinander vergleichen, nicht aber diese Kurven mit Kurve 4. Aus der Dampfdichte des Stickstofftetroxyds ergibt sich, daß dieses bei normaler Temperatur zu ungefähr einem Fünftel in Stickstoffdioxyd dissoziiert ist. Beim Erhitzen von  $N_2O_4$  und ebenso bei der Einwirkung von  $N_2O_4$ ,  $SO_2$ ,  $O$  und  $H_2O$  muß daher durch Dissoziation des Stickstofftetroxyds, eine Volumzunahme eintreten, welche im vorliegenden Falle, wo 2,31 ccm  $N_2O_4$  in den Reaktionsraum eingeführt wurden, — der Überdruck unter dem das Stickstofftetroxyd stand, konnte bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden — vollständige Dissoziation vorausgesetzt, ungefähr 1,8 ccm betrug.

Durch diese Volumzunahme wird die bei der Schwefelsäurebildung entstehende Kontraktion der Reaktionsgase teilweise kompensiert, und es erscheint infolgedessen in Kurve 4 die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner, wie sie in Wirklichkeit ist. Bei dem System  $N_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $O$ ,  $H_2O$  kann eine Volumzunahme durch Dissoziation von  $N_2O_3$  nicht eintreten, weil  $N_2O_3$  schon bei normaler Temperatur in  $NO_2$  und  $NO$  gespalten ist<sup>2)</sup>.

Auch aus einem anderen Grunde gibt Kurve 4 kein richtiges Bild der Reaktionsgeschwindigkeit. Stickstofftetroxyd besitzt ein Atom aktiven Sauerstoff mehr wie Stickstofftrioxyd, und es vermag daher ein Molekül  $N_2O_4$  doppelt soviel  $SO_2$  zu oxydieren wie ein  $N_2O_3$ -Molekül. Daher war der Verbrauch von Luftsauerstoff bei dem System  $N_2O_4$ ,  $SO_2$ ,  $O$ ,  $H_2O$  erheblich geringer wie bei der Einwirkung von  $N_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $O$ ,  $H_2O$ . Die Kontraktion der Reaktionsgase war infolgedessen ebenfalls kleiner wie bei dem anderen System, und es muß auch darum die Reaktionsgeschwindigkeit des  $N_2O_4$  enthaltenden Systems in der Kurve 4 kleiner erscheinen, wie sie tatsächlich ist.

Diese einfachen Überlegungen lassen erkennen, daß die bei der Einwirkung von  $N_2O_4$ ,  $SO_2$ ,  $O$  und  $H_2O$  eintretende Kontraktion kein richtiges Maß der Reaktionsgeschwindigkeit ist, und weiter, daß ein Vergleich der Kurve 4 mit den übrigen Kurven nicht angängig ist. Die Kurven lehren also keineswegs, wie Prof. H e m p e l annimmt, daß  $N_2O_4$  viel langsamer reagiert wie  $N_2O_3$ , bzw. daß beim Bleikammerprozeß Zwischenkörper entstehen müssen. Es ist möglich und meines Erachtens sogar wahrscheinlich, daß vergleichbare Versuche eine etwas geringere Reaktionsfähigkeit des Stickstofftetroxyds ergeben werden. Damit würde aber keineswegs der Beweis für die Bildung von Zwischenkörpern gegeben sein. Der Beweis für die Richtigkeit der Zwischenkörpertheorie könnte übrigens nach meiner Ansicht nur durch den direkten experimentellen Nachweis des Zwischenkörpers in der Kammer oder unter Kammerbedingungen geführt werden. Einstweilen halte ich noch immer lediglich eine direkte Oxydation für vorliegend. Daß  $NO_2$  bei Gegenwart von Wasser überhaupt Schwefeldioxyd direkt zu oxydieren vermag, ist eine bekannte durch die von Prof. H e m p e l mitgeteilten Versuche wiederum bestätigte Tatsache, die auch von den Anhängern der Zwischenkörpertheorie nicht bestritten werden dürfte.

[A. 78.]

<sup>2)</sup> L u n g e und P o r s c h n e w , Z. f. anorg. Chem. 7 (1894) 209.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 23 2241 (1910).