

Anschauungen über den Schwefelsäurecontactprocess.

(Vorläufige Mittheilung aus dem Chem. Institut der
Technischen Hochschule Darmstadt.)

Von Dr. Gustav Keppeler.

Als G. Lunge seine Kritik¹⁾ der fälschlichen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes durch Th. Meyer veröffentlichte, dabei auch seine Ansichten über den Contactprocess zu erkennen gab, war ich bereits mit Versuchen beschäftigt zur Ermittlung der Eigenschaften, die einen Körper für den Anhydridprocess als Contactmasse brauchbar machen. Da derartige Fragen gegenwärtig lebhafter als sonst discutirt werden, andererseits aber die Versuche, die die einschlägigen Verhältnisse klarlegen sollen, längere Zeit in Anspruch nehmen, so möchte ich heute schon die Anschauungen, die sich aus den bisherigen Versuchen ergeben, zur Veröffentlichung bringen. Ich wage eine auf wenig experimentelle Thatachen gegründete Publication umso mehr, als auch Haagn²⁾ neulich sein Programm für eine im Hinblick auf die Theorie des Bleikammerprocesses unternommene Arbeit an dieser Stelle entwickelte. Ich möchte von vornherein betonen, dass meine Anschauungen sich im Wesentlichen mit den von Lunge¹⁾ geäußerten decken und dass die vorgenommene Untersuchung sich eben das Studium der einzelnen Vorgänge, in die sich der Contactprocess zerlegen lässt, zum Ziele setzt.

Wie die meisten Gasreactionen, so verläuft auch die Reaction $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ an sich äusserst langsam. Die Beschleunigung, die sie durch Contactsubstanzen erfährt, beruht auf einer Einschiebung von Zwischenreactionen, die schneller verlaufen und deren eine das Endproduct SO_3 hat. Körper, die SO_2 in SO_3 überführen, d. h. Sauerstoff abgebende Substanzen werden nun in grosser Zahl vorhanden sein. Sie müssen aber des Weiteren die Bedingung erfüllen, dass sie bei derselben Temperatur, bei der sie von der schwefligen Säure reducirt werden, mit grosser Geschwindigkeit durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Reductionsproduct wieder entstehen. Das sind die ersten beiden Bedingungen, die jede Contactmasse erfüllen muss, und es ergibt sich daraus, dass jene Substanzen wirksam sein werden, die Verbindungen zweier Oxydationsstufen bilden, deren höheres Oxyd bei einer bestimmten Temperatur von schwefliger Säure reducirt wird, deren niederere Oxydationsstufe aber

bei der nämlichen Temperatur durch Sauerstoff momentan oxydirt wird.

Auch diese Bedingung würde eine grosse Anzahl oxydischer Verbindungen erfüllen; für ihre Brauchbarkeit zur dauernden Oxydation der schwefligen Säure kommt aber eine weitere Eigenschaft in Betracht. Lunge betont mit Recht, dass das mit Eisenoxyd arbeitende Verfahren die Bildung und Zersetzung von Sulfat einschliesse. Besser ausgedrückt, wird man sagen, die verwendete Contactsubstanz und das aus ihr durch Reduction mit SO_2 entstandene Product darf bei den durch die andern Factoren für den Process bestimmten Temperaturen kein Sulfat bilden, oder noch besser, die betreffenden Sulfate müssen bei jenen Temperaturen zersetzt sein. Ich vermeide es mit voller Absichtlichkeit, zu sagen, die Temperatur, bei der das Verfahren durchgeführt wird, muss oberhalb des „Zersetzungspunktes“ des Sulfates liegen, da es sich nicht um einen Fixpunkt, sondern um eine bei gewöhnlicher Temperatur unmessbare, mit steigender Temperatur stetig zunehmende und endlich vollkommene Dissociation handelt. Wenn wir ein Sulfat erhitzen und die Temperatur mehr und mehr steigern, so wird es bei einer bestimmten Temperatur beginnen, Dämpfe von SO_3 auszustossen. Je nach der Höhe der Temperatur wird die Neigung, Anhydriddämpfe abzugeben, grösser oder geringer sein. Halten wir die Temperatur auf einem Punkte fest, so werden SO_3 -Moleküle aus dem Sulfat entweichen, aber nur so lange, bis der Anhydriddampf in dem Raume über dem Sulfat dieselbe Spannung hat, wie die ist, mit der sich das Anhydrid vom Metalloxyd abzutrennen sucht, genau wie Wasser so lange in den darüber lagernden Gasraum hinein verdunstet, bis die Spannung des Wassers und des darüber befindlichen Wasserdampfes die gleiche ist. Es findet dann ein Gleichgewicht statt zwischen der Zersetzungsspannung des Sulfates und der Spannung des SO_3 -Dampfes darüber. Bringen wir in den Gasraum neue SO_3 -Moleküle von aussen, wird Sulfat wieder neu gebildet, und wie neue Wassermengen verdunsten, wenn wir den gesättigten Wasserdampf wegführen, so können wir neue Sulfatmengen zersetzen, wenn wir das Gasgemisch, dessen Anhydriddampf eine Spannung gleich der Zersetzungsspannung des Sulfates hat, durch neues, kein SO_3 enthaltendes ersetzen. Das neu zugeführte Gas wird sich sättigen und so fort, bis nur noch Oxyd vorhanden ist. Da nun das Sulfat sich bei einer bestimmten Temperatur mit einer bestimmten Spannung zu zersetzen strebt, so können wir in die Luft darüber so lange SO_3 -Moleküle bringen,

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chem. 1902, 145 u. 581.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chem. 1902, 583.

bis diese die der Zersetzungsspannung entsprechende Concentration besitzen, ohne dass eine Einwirkung auf das Oxyd stattfindet. Darum brauchen wir durchaus nicht bei Temperaturen zu arbeiten, bei denen die Zersetzung des Sulfates eine vollkommene ist, die Zersetzungsspannung also eine Atmosphäre und mehr beträgt, man kann vielmehr Anhydrid Dampf über ein Metall oder Metalloxyd ohne Einwirkung hinwegführen, wenn nur der Partialdruck des Anhydrid Dampfes ein geringerer ist, als die Zersetzungsspannung des Sulfates bei jener Temperatur. Dieser Gesichtspunkt³⁾ ist nun von ganz besonderer Wichtigkeit, weil mit der Verdünnung der Röstgase eine Verminderung der Temperatur eintritt, bei der eine Einwirkung des gebildeten Schwefelsäureanhydrids auf die Contactmasse stattfindet oder, um einen concreten Fall zu nehmen, wenn man mit einem Röstgas arbeitet, das ein Reactionsproduct mit 8 Proc. Anhydrid Dampf liefert, so genügt eine Temperatur bei der die vom Sulfat ausgestossenen SO_2 -Dämpfe eine Spannung von mehr als $\frac{1}{100}$ Atmosphäre besitzen. Dass diese Temperatur weit unter der Temperatur liegt, bei der vollkommene Dissociation vorliegt, ist ohne Weiteres einleuchtend. Der Wichtigkeit dieses Gesichtspunktes entsprechend, soll in der in Angriff genommenen Arbeit die Messung der Zersetzungsspannung der Sulfate einen breiten Raum einnehmen.

Wir sehen, es sind bereits 3 Erscheinungen, die bei ein und derselben Temperatur eintreten müssen, um die continuirliche Oxydation der schwefligen Säure mit einer Contactmasse zu ermöglichen. Das durch diese 3 Factoren schon eng begrenzte Temperaturgebiet erfährt aber eine weitere Einschränkung durch einen Gesichtspunkt, der die technische Durchführung des Anhydridprocesses so sehr erschwerte und dessen Erkenntniss die grossartigen Erfolge der letzten Jahre auf dem Fusse folgten. Ich meine die Dissociation des Anhydrids, das bei höheren Temperaturen Platz greift.

Diese Erscheinung hat R. Knietsch in seinem berühmten Vortrage so eingehend und

³⁾ Die hier skizzirte Erscheinung findet eine sehr sinnreiche, aber dem Contactprocess entgegen gesetzte Anwendung in einem unlängst ertheilten Patent (No. 130 298). Dort wird die Thatsache, dass die Sulfate verschiedener Metalle bei sehr verschiedenen Temperaturen zu dissociiren beginnen, dazu benutzt, diese zu trennen. Man leitet SO_2 und Luft über die Erze von Kupfer, Nickel, Eisen bei einer Temperatur, bei der das beständigste noch nicht dissociirt, während die übrigen bei der gleichen Temperatur eine grössere Zersetzungsspannung besitzen, als der Concentration des Röstgasluftgemisches entspricht. Es bildet sich dann nur das beständigste Sulfat, das ausgelaut wird.

lichtvoll behandelt, dass hier ein Eingehen auf diesen Punkt unterlassen sei. Der wesentlichste Punkt jener Mittheilungen ist, dass jenseits 500° die Dissociation des Anhydrids mehr und mehr sich bemerkbar macht und der vollkommene Umsatz von SO_2 in SO_3 verhindert wird. Die Temperatur, bei der ein Contactkörper die oben skizzirten 3 Bedingungen erfüllen soll, sollte darum unter 500° liegen.

Betrachten wir kurz einige in Betracht kommende Substanzen unter den mitgetheilten Gesichtspunkten, so ergibt sich, dass das Platin in geradezu idealer Weise alle nöthigen Eigenschaften mitbringt. Auch beim Platin ist das wirksame Princip der Sauerstoffübertragung ein Oxyd resp. Peroxyd, das abwechselnd reducirt und wieder gebildet wird. Diese Annahme ist durch eine ganze Anzahl Arbeiten, insbesondere durch die schöne Untersuchung von Engler und Wöhler⁴⁾ in hohem Maasse wahrscheinlich gemacht. Diese Zwischenreaction vollzieht sich schon weit unter 450° mit ganz enormer Geschwindigkeit, die eben so rapid ist, dass sie dem aufmerksamen Auge der Forscher lange entgangen ist. Auch die Bedingung, dass das Platin vom gebildeten Anhydrid nicht angegriffen wird, ist ein Gesichtspunkt, der es vor anderen Contactsubstanzen auszeichnet. Die grosse Reactionsfähigkeit brachte Anfangs auch Übelstände mit sich, weil sie die Temperatur leicht über die erwünschte Höhe hinaus steigerte. Durch Kühlung und Verdünnung der Gase hat man, wie allgemein bekannt, diese Schwierigkeit überwunden und die grossen Erfolge dieses Verfahrens begründet.

Bekanntlich verwendet der Verein Chemischer Fabriken, Mannheim, Eisenoxyd als Contactmasse. Die Reduction des Eisenoxyds und die Oxydation des Oxyduls geht nun schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur von Statten. Aber hier ist gerade die Bildung von Sulfat zu befürchten. Meine bisherigen Versuche haben ergeben, dass die Tension des trockenen Ferrisulfates bei 400° noch nicht merklich ist, während sie bei 500° bereits einen wohl bestimmbaren Umfang annimmt. Man muss also bei diesem Verfahren bei Temperaturen über 500° arbeiten. Aber sehr weit darüber hinauszugehen braucht man nicht, wenn man, wie dies in einem Zusatzpatente betont wird, mit Röstgasen arbeitet, die nur 2—3 Proc. schweflige Säure enthalten. Durch diese Thatsache vermindert sich die Temperatur bedeutend, die nöthig ist, um der Sulfat-

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 29, S. 1 ff.

bildung vorzubeugen. In zweiter Linie wird aber auch die Vollkommenheit des Umsatzes durch den grossen Sauerstoffüberschuss vergrössert, weil er im Sinne des Massenwirkungsgesetzes die Dissociation des Schwefelsäureanhydrids zurückdrängt. Dazu kommt, dass die Reactionswärme des geringen Schwefligsäuregehaltes sich auf eine grosse Gasmasse vertheilt und so eine nur geringe Temperatursteigerung hervorbringt, also gleichsam die Kühlung der anderen Verfahren ersetzt. Vom theoretischen Standpunkt sind die Bedingungen dieses Verfahrens, wenn wir davon absehen, dass durch die grosse Menge verdünnenden Stickstoffs die Reactions- geschwindigkeit verlangsamt wird, die denk- bar günstigsten. Technologisch betrachtet, fragt man sich freilich, ob die Anlagen, die für die Bearbeitung so enormer Gasmengen nöthig sind, wirklich einen grossen Vortheil bieten.

Die oben skizzirten Gesichtspunkte spielen bei jeder Contactmasse eine Rolle. Es ist eine altbekannte Thatsache, dass Bleisuper- oxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftigem Erglühen und Funkensprühen sich mit Schwefligsäuregas zu Sulfat ver- bindet. Das Sulfat ist aber so beständig, dass die Temperatur, die nöthig wäre, um die geringsten Spuren Anhydrid aus ihm zu treiben, weder für die Oxydation des Oxyds noch für den Bestand des gebildeten SO_3 brauchbar wäre.

Auch in anderen Fällen fand ich Sub- stanzen theilweise für den Contactprocess

geeignet, aber nicht im Vollbesitze der nöthigen Eigenschaften. Bekanntlich hat Bunte⁵⁾ gezeigt, dass die seltenen Erden, insbesondere Cer, katalytische Wirkung zeigen, und hat ja diese Eigenschaft zur Er- klärung der auffallenden Lichtwirkung dieser Substanzen im Auerbrenner herangezogen. Auf persönliche Anregung Bunte's habe ich seiner Zeit erfolglos die Vereinigung von SO_2 und O_2 mit Auerstrumpfmasse versucht. Als ich im vorigen Herbst diesen Versuch mit Cerdioxyd wiederholte, fand ich eben- falls keine Anhydridbildung, wohl aber fiel mir auf, dass die lebhaft gelbe Farbe des Dioxyds verschwunden war, was zur Ver- muthung führte, dass Cerosulfat gebildet sei. In der That fand ich in der Masse nur noch 3,8 Proc. CeO_2 und 60 Proc. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ vor. Das Cerosulfat gab aber bei den an- gewandten Temperaturen kein Anhydrid ab. Das führte dazu, Thor im selben Sinne an- zuwenden, dessen Sulfat weit weniger be- ständig ist. Hier aber fehlte die Bildung einer höheren Oxydstufe, die im Stande ge- wesen wäre, SO_2 zu oxydiren.

Hieraus dürfte ersichtlich sein, wie viel- seitig die theoretische Betrachtungsweise des Contactprocesses sein muss, um alle Erschei- nungen unter einheitlichen Gesichtspunkten behandeln zu können. Das Platinverfahren hat ja durch Knietzsch und seine Mit- arbeiter eine unerreichbar vollständige Be- handlung gefunden. Möge es der unter- nommenen Arbeit gelingen, auch bezüglich der neueren Verfahren mehr Licht zu verbreiten.

Referate.

Technische Chemie.

Cl. Haage. Die Dampferzeugung. (Mitth. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 25, 135.)

Verf. zeigt u. A. an einigen Beispielen, wie für jede Kesselanlage geprüft werden kann, welchen wirtschaftlichen Vortheil die Aufstellung eines Economisers bieten würde, sofern nur die Tempe- ratur der Heizgase beim Verlassen des Kessels bekannt ist. Kann ein Economiser ausser für die Erwärmung von Kesselspeisewasser auch noch zur Vorwärmung von Wasser für Wasch-, Bade- oder Fabrikationszwecke Verwendung finden, welches andernfalls durch Dampf erhitzt werden muss, so ist der Nutzen des Economisers ein noch ent- sprechend grösserer. Durch die Aufstellung eines Economisers wird aber, was wohl zu beachten ist, die Zugwirkung eines Schornsteins vermindert, da dieselbe von der Temperatur der unten ein- strömenden Heizgase abhängig ist. Anlagen mit ungenügendem Schornsteinzug sollten vor Einbau

eines Vorwärmers die Errichtung eines neuen Schornsteins in Betracht ziehen. -g.

Cl. Haage. Gusselisen für Dampfkessel. (Mitth. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.- Betr. 25, 152.)

Eine kleine Anzahl der unter Aufsicht des Sächs. Dampfkessel - Revisionsvereins stehenden Dampf- kessel besitzt zum Befahren derselben nicht die allgemein üblichen ovalen Ausschnitte im Mantel (Mannlöcher) mit Deckel, welche von innen an- liegen, sondern cylindrische gusseiserne Stutzen, deren Deckel von aussen aufgeschraubt werden. Mit diesen Fahrstutzen sind in letzter Zeit sehr schlechte Erfahrungen gemacht worden. An einem Kessel mit cylindrischem Fahrstutzen riss während einer amtlich ausgeführten Wasserdruckprobe bei 9 Atmosphären Prüfungsdruck der obere Flansch des Fahrstutzens ab und flog mit Deckel (zusammen 82 kg schwer) seitlich nach vorn 11 Meter weit.

⁵⁾ Berl. Ber. 1898, 13.