

Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch die Contactwirkung von Eisenoxyd.

Von G. Lunge und G. P. Pollitt.

Während über die bei der Contactwirkung des Platins auf ein Gemenge von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff oder Luft auftretenden Verhältnisse schon ziemlich viel Licht verbreitet ist, namentlich auch durch die Untersuchungen von Knietzsch (Berl. Ber. 34, 4093 ff.)¹⁾, so ist bisher über die Bedingungen der Umwandlung von SO_2 und O in SO_3 durch die Contactwirkung des Eisenoxyds nichts Genaueres bekannt. Die wenigen Versuche, die der eine von uns darüber in den Jahren 1877 und 1882 angestellt hat (Berl. Ber. 1877, 1827 und Chem.-Ztg. 1883, 29), hatten, wie er in dieser Zeitschr. 1900, S. 80 nachgewiesen hat, ausschliesslich den Zweck, die Vorgänge im Pyritofen aufzuklären, ohne dass damals die Frage gestellt oder auch nur berührt wurde, wie weit man durch die Benutzung des Eisenoxyds als Katalysator in jener Umwandlung kommen könnte und was für Bedingungen dafür einzuhalten seien.

Wie bekannt, ist die Eisenoxyd-Methode seitdem vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim ausgebildet worden und bildet den Gegenstand mehrerer Patente dieser Firma, theilweise mit Ad. Clemm entnommen (D.R.P. 106 715, 107 995, 108 445, 108 446; Eng. Pat. No. 17 266 (1898), 1859 (1899), 3185 (1899), 15151 (1899), 24 748 (1899), 4610 (1901); U.S.P. 690 133). Da kein Grund zu der Annahme vorlag, dass die Fabrikleitung die von ihr angestellten Versuche der Öffentlichkeit übergeben werde und der betreffende Gegenstand jedenfalls sowohl in wissenschaftlicher wie in technologischer Hinsicht grosses Interesse gewährt, so wurde ein Studium desselben vor 1½ Jahren im technisch-chemischen Laboratorium des Züricher Polytechnikums begonnen, dessen Resultate jetzt so weit gediehen sind, dass sie

¹⁾ Selbstverständlich sind auch von anderen, mit der Ausarbeitung von Contactprocessen für die Grossindustrie betrauten Chemikern Untersuchungen in derselben Richtung angestellt worden, von denen jedoch bisher nichts in die Öffentlichkeit gedrungen ist. Unsere Versuche waren übrigens vor dem Erscheinen der Arbeit von Knietzsch begonnen worden.

hiermit zur Veröffentlichung kommen können²⁾. Es sei aber gleich bemerkt, dass dieses Studium noch weiter fortgesetzt wird und namentlich der Einfluss anderer Metalloxyde sowie derjenige der arsenigen Säure als Katalysatoren weiter untersucht wird.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche erstreckten sich auf die Untersuchung folgender für die Contactwirkung des Eisenoxyds bei der Bildung von SO_3 maassgebender Bedingungen:

1. Verdünnungsgrad der Gase mit Luft;
2. Einfluss der Feuchtigkeit;
3. Quantitative Leistung der Contactsubstanz für Vereinigung der Gase;
4. Einfluss der Temperatur;
5. Einfluss verschiedener Beimengungen.

Zunächst folge eine kurze Beschreibung der Versuchsmethode. Als Quelle von Schwefeldioxyd diente verflüssigtes Schwefeldioxyd, dargestellt aus Schwefelsäure und Kupfer, gut gewaschen, getrocknet und in einem starken U-förmigen Glasrohr condensirt. Das letztere war an beiden Enden durch Hochdruck-Gummischlauch und Schraubenquetschhähne verschlossen, so dass man einen beliebig schwächeren oder stärkeren Strom von gasförmigem SO_2 entnehmen konnte. Der Verlust bei dieser Abschlüssung durch Entweichen von Gas war auch bei mehrwöchentlichem Gebrauche unbedeutend.

Die Luft wurde aus einem grossen eisernen Gasbehälter durch eine genau geaichete Experimentirgasuhr geleitet, mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure gewaschen und getrocknet³⁾ und vermittelt eines Y-förmigen Rohres mit dem Schwefeldioxydgas gemischt. Das Gemisch wurde vermittelt Durchleitens durch eine mit Glasperlen vollständig gefüllte Flasche genügend gleichförmig gemacht und dann in das Contactrohr geleitet. Dieses war ein in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen liegendes Glasrohr von 15 mm Licht-

²⁾ Schon früher wurde eine diesen Gegenstand behandelnde Dissertation von einem von uns (P.) der Universität Basel eingereicht.

³⁾ Ein absolutes Trocknen durch Phosphorperoxyd erschien für unseren Zweck nicht nur unnöthig, sondern hätte im Hinblick auf die Versuche von E. J. Russell und Norman Smith (Journ. Chem. Soc. 77, 340) möglicher Weise geradezu schädlich sein können.

weite, in dem die Contactmasse (von der jedesmal das gleiche Gewicht, nämlich 60 g, angewendet wurde) die Länge von 60 cm einnahm. Die Austrittsgase gingen durch eine erste (Drechsel'sche) Waschflasche, ein Zehnkugellohr und eine zweite Waschflasche. Die erste Flasche enthielt 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung, das Kugellohr 25 ccm derselben Lösung, die zweite Waschflasche nur Wasser, um mechanisch übergerissenes Jod zurückzuhalten, was sich als vollständig genügend erwies.

Die Dämpfe von Schwefeltrioxyd wurden viel schneller und vollständiger absorbiert, wenn sie noch ziemlich warm in die Jodlösung eintraten. Wenn sie vorher abgekühlt oder gar in dem Verbindungsrohr etwas feucht wurden, so entstanden weisse, in den Absorptionsapparaten schwer verschwindende Dämpfe.

Natürlich erhalten wir durch Rücktitriren der Jodlösung die unverändert gebliebene Menge von SO_2 und durch Bestimmung der Schwefelsäure in der Absorptionsflüssigkeit mittels Chlorbaryum den Gesamtschwefel, so dass das Verhältniss der Umwandlung von SO_2 zu SO_3 leicht bestimmt werden kann. Dies ist die von dem einen von uns schon seit 1877 angewendete Methode, während die Absorption von SO_2 in Natronlauge bei Gegenwart von Luft bekanntlich gänzlich falsche Resultate giebt, indem dann das Sulfid grossentheils in Sulfat übergeht.

Zu Beginn jedes Versuches wurde das Gasgemisch stets mindestens $\frac{3}{4}$ Stunden durch das Contactrohr geleitet, ohne die Absorptionsgefässe anzulegen. Letzteres geschah erst, wenn man annehmen konnte, dass alle Luft verdrängt und ein stabiler Zustand im Rohr eingetreten war. Nach gewisser Zeit, selbstverständlich lange vor Verbrauch der Jodlösung, wurden dann, unter dichtem Abschlusse des Contactrohres, die Gefässe abgenommen und ihr Inhalt untersucht.

Die Temperaturmessung geschah genau in derselben Weise, wie bei den früher in unserem Laboratorium angestellten Versuchen des einen von uns mit Marmier (diese Zeitschr. 1897, S. 105 u. 137) und mit Wegeli (diese Zeitschr. 1898, S. 1097 u. 1121), nämlich mittelst einer eigens zu Röhrenversuchen hergestellten Abänderung des Le Chatelier'schen Pyrometers (angefertigt von W. C. Heraeus in Hanau). Das Thermoelement liegt in einer Porzellancapillare, welche durch das leere Verbrennungsrohr hindurchgeführt wird; durch eine Reihe von Versuchen wird dann ermittelt, welchen Temperaturen bestimmte Flammhöhen des

Gasofens entsprechen, und bei den späteren Versuchen auf diese Flammhöhen eingestellt. Natürlich gilt eine solche Vergleichung nur für einen bestimmten Ofen und ein bestimmtes Gas; auch muss man die Flammhöhe immer in demselben Stadium messen, also entweder gleich bei Beginn der Operation oder aber wenn der Ofen warm geworden ist, und muss auch hin und wieder die Vergleichsversuche mit dem Pyrometer wiederholen⁴⁾.

Zu unseren Versuchen wurde zunächst reines Eisenoxyd benutzt und auf folgendem Wege hergestellt. Lösung von reinem Eisenvitriol wurde mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag durch Decantiren bestens ausgewaschen, abfiltrirt, zwei Tage lang bei 100° im Trockenschrank gehalten und durch sehr allmähliches Erhitzen im Verbrennungssofen völlig entwässert. Das ziegelrothe, hygroskopische Oxyd wurde durch Sieben in (nicht verwendetes) Pulver und erbsengrosse Stücke getrennt, welche letzteren in das Contactrohr eingefüllt wurden.

A. Einfluss der Verdünnung der Gase.

Es kann als aus der Praxis sowie theoretisch nach dem Massenwirkungsgesetze bekannt vorausgesetzt werden, dass zur möglichst weitgehenden Umwandlung von SO_2 in SO_3 ein Überschuss von Sauerstoff erforderlich ist, sowie dass in der Praxis immer Röstgase von Schwefel, Schwefelkies oder Blende in Anwendung kommen, also noch der Luftstickstoff hinzukommt. Darüber, dass der letztere zwar an sich für die Katalyse nachtheilig ist, dass aber dieser Nachtheil bei der Verdünnung mit Luft durch den aus der gleichzeitigen Vermehrung des Sauerstoffs erwachsenden Vortheil aufgehoben wird, vergleiche man besonders die Besprechung der von Knietsch erhaltenen Resultate durch Sackur (Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 47). Nach dem D.R.P. des Mannheimer Vereins No. 108 446 wirkt eine Verdünnung der Röstgase mit Luft bis zu einem Gehalt von 2—3 Proc. SO_2 auf die Ausbeute an SO_3 geradezu vortheilhaft ein. Wir mussten aber nicht nur mit diesem Minimum, sondern auch mit dem Maximum an SO_2 und den dazwischenliegenden Procentgehalten operiren, um die Verhältnisse klarzustellen.

⁴⁾ Seit Ausführung obiger Versuche sind, bei Fortsetzung der Arbeit in meinem Laboratorium unter Anwendung einer anderen Messmethode, etwas abweichende Werthe für die Temperaturen erhalten worden, welche nunmehr mit Hilfe eines elektrischen Ofens definitiv festgestellt werden sollen.
G. L.

Versuchsreihe I.

Temperatur im Rohre 680—700°; Gasmenge pro Minute 25 ccm.

	Procentgehalt der Anfangsgase an SO ₂	Procentische Umwandlung von SO ₂ in SO ₃
1.	2,5	38,1
2.	2,5	40,5
3.	4,4	38,0
4.	9,0	38,3
5.	9,3	35,2
6.	11,3	37,9
7.	11,9	38,4
8.	12,3	39,2
9.	13,9	27,5
10.	15,5	21,2
11.	16,6	18,2
12.	19,5	10,6

Diese Ergebnisse werden durch die Schaulinie Fig. 1 verdeutlicht.

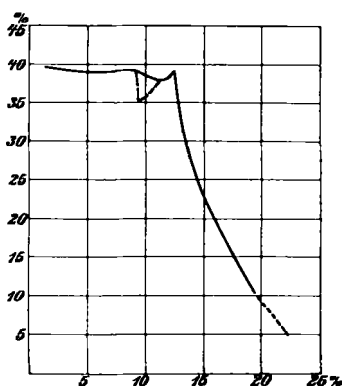


Fig. 1.

Wir finden mithin, dass für die Umwandlung von SO₂ in SO₃ unter sonst gleichen Umständen die Verdünnung des Schwefeldioxyds mit Luft von einem Procentgehalt von 2,5 an bis zu 12,3 Proc. SO₂ so gut wie gar keinen Unterschied macht. Erst bei höheren Concentrationen geht mehr unverändertes SO₂ fort. Auch leidet durch Arbeiten mit diesen hohen Concentrationen der katalytische Effect der Contactmasse; man muss nachher das Rohr längere Zeit mit verdünntem Gasgemisch behandeln, um wieder auf den früheren Umwandlungsgrad zurückzukommen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht, die unmittelbar nachher mit demselben Contactrohr gemacht wurden, um den Erfolg bei verdünnten Gasen nochmals zu controliren.

	Procentgehalt der Anfangsgase an SO ₂	Procentische Umwandlung von SO ₂ in SO ₃
13.	2,4	22,8
14.	2,9	31,2
15.	2,4	38,6

Nachdem Obiges festgestellt war, wurde bei den späteren Versuchen allgemein nur darauf gesehen, die Zusammensetzung der

Gase zwischen den Grenzen 2 und 5 Proc. SO₂ zu halten.

B. Einfluss der Feuchtigkeit der Gase.

Temperatur und Stromgeschwindigkeit wurden wie in A gewählt. Aber diesmal wurde die Trocknung der Luft unterlassen, so dass die gewöhnliche atmosphärische Feuchtigkeit vorhanden war.

Versuchsreihe II. Die Gase enthielten zwischen 2 und 5 Proc. SO₂. Bei 3 hinter einander vorgenommenen Versuchen war die procentische Umwandlung von SO₂ in SO₃:

1.	34,0
2.	27,9
3.	22,7

Der die Contactwirkung allmählich immer mehr abschwächende Einfluss der gewöhnlichen Luftfeuchtigkeit war so entschieden ausgesprochen, dass die Forderung einer Abhaltung von Feuchtigkeit, die in dem Patent No. 108 445 am deutlichsten zum Ausdruck kommt, als vollkommen richtig nachgewiesen anzusehen war und weitere Versuche in dieser Richtung unnöthig erschienen. Wasser ist also unter gewöhnlichen Umständen ein „Gift“ für diese Katalyse, wie dies auch mit allen späteren Versuchsreihen stimmt; dies lässt sich auch mit der oben erwähnten Arbeit von Russell und Smith vereinbaren, wonach bei absoluter Trocknung der Materialien durch anhaltende Behandlung mit Phosphor-pentoxyd die Katalyse aufhört, wenn wir nämlich annehmen, dass die zum Eintritt und zur Förderung der Katalyse erforderliche Menge von Wasser sehr bald, d. h. schon bei Vorhandensein von sehr geringen Spuren von Wasser, das Maximum der nützlichen Wirkung erreicht, und dass beim Wachsen der Wassermenge über jenen kritischen Punkt hinaus die Wirkungscurve plötzlich und schnell sinkt, um bald in einen negativen Werth überzugehen. Der kritische Punkt für die günstige Wirkung des Wassers würde dann zwischen der durch P₂O₅ erreichbaren absoluten Trocknung der Gase und dem durch Behandlung mit einer Schwefelsäure-Waschflasche und einem Schwefelsäure-Trockenthurm erreichbaren Zustande liegen, bei dem immer noch „Spuren“ von Feuchtigkeit zurückbleiben.

C. Einfluss der Stromgeschwindigkeit bei gleichbleibender Menge der Contactmasse.

Hierzu diente dasselbe Rohr, das mit der in No. II (Versuch 1—3) gebrauchten Contactmasse (60 g) beschickt war. Tempe-

ratur wie in No. I und II, Gehalt der Gase an SO_2 2—5 Proc.

Versuchsreihe III.

	Gasmenge pro Minute ccm	Procentische Umwandlung von SO_2 in SO_3
1.	8	21,8
2.	8	25,0
3.	8	29,0
4.	8	34,2
5.	8	39,1
6.	8	37,4
7.	20	38,9
8.	36	38,5
9.	48	32,6

Die ersten Versuche zeigen deutlich, wie die durch die feuchten Gase in Reihe II „vergiftete“ Contactmasse ganz allmählich wieder auf ihren vollen Wirkungsgrad, d. h. nahe an 40 Proc. Umwandlung, kommt. Wir sehen dann keinen merklichen Unterschied zwischen einer Geschwindigkeit von 8, 20 und 36 ccm pro Minute, erst bei 48 ccm tritt deutliches Herabsteigen des Umwandlungsgrades ein. Ob man umgekehrt durch Herabminderung des Stromes unter 8 ccm pro Minute bei dem gleichen Eisenoxyd über 40 Proc. Umwandlung gekommen wäre, wurde nicht entschieden, ebensowenig, ob durch Vergrößerung der Menge und Verlängerung der Schicht der Contactmasse der Umwandlungsgrad hätte erhöht werden können, wie man dies a priori wohl als sicher annehmen kann.

Das wichtigste Resultat war hier eigentlich nebenbei erhalten worden, nämlich die schon erwähnte allmähliche Steigerung der Contactwirkung durch längeres Hinüberführen von trockenen Gasen bis zu einem für die sonstigen Bedingungen feststehenden Maximum. Es wird sicher auf dasselbe herauskommen, ob die „Vergiftung“ der Contactsubstanz durch Überleiten von feuchten Gasen oder durch Aufnahme von atmosphärischer Feuchtigkeit an der Luft eintritt. Man versteht deshalb, warum nach D.R.P. 107995 die als Contactmasse dienenden Kiesabbrände frisch und warm, wie sie aus dem Ofen kommen, angewendet und nicht durch Liegen an der Luft verschlechtert werden sollen.

Dass für eine bestimmte Zusammensetzung, Schichtlänge und Temperatur der Contactmasse eine gewisse Geschwindigkeit des Gasstromes nicht überschritten werden darf, war ja selbstverständlich. Die mitgetheilten Versuche hatten eben in erster Linie nur den Zweck, festzustellen, welche Geschwindigkeit wir für unseren Specialfall nicht überschreiten dürften.

D. Einfluss der Temperatur.

Bisher sind darüber für den Fall des Eisenoxyds meist nur unbestimmte Angaben

gemacht worden, etwa „gute Rothgluth“ u. dergl. Für Platinasbest geht aus der Arbeit von Knietsch als Optimum die Temperatur von 400—420° hervor, während er für kupferoxydhaltiges Eisenoxyd (Kiesabbrand) 550° setzt mit einer Maximalumwandlung von SO_2 in SO_3 von 47 Proc.⁵⁾ Bei unseren Versuchen, also mit dem in den früheren Versuchsreihen benutzten und hier beibehaltenen Material (reinem Eisenoxyd), und bei der gleichen Gasverdünnung und Stromgeschwindigkeit erhielten wir unter 600° nur ganz unbedeutende Mengen von SO_3 , so dass wir diese Versuche gar nicht anführen.

Versuchsreihe IV.

	Temperatur	Procentische Umwandlung
1.	620°	46,7
2.	620	47,5
3.	635	38,4
4.	690	38,0
5.	730	40,1
6.	750	38,5
7.	790	30,9
8.	790	31,6
9.	790	32,7

Versinnlicht wird dies durch Schaulinie Fig. 2. Hiernach steigt der Umwandlungsgrad sehr schnell bis zu einem Maximum von ca. 47 Proc. bei 620°, sinkt dann schnell auf ca. 38 Proc. und bleibt auch bei steigender Temperatur ziemlich auf gleicher Höhe bis 750°, um darüber ziemlich stark zu fallen⁶⁾.

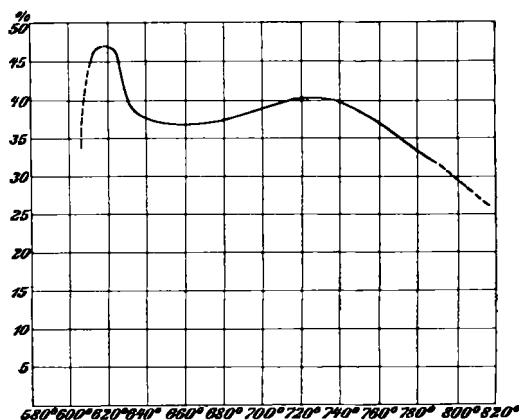


Fig. 2.

Dies lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären. Zunächst, d. h. bei Temperaturen unter 600°, wird SO_2 und O von Fe_2O_3

⁵⁾ Dies kann man aus der Ber. 1901, S. 4095 gegebenen Curve F ablesen. Eine Beschreibung der Versuche ist dort nicht gegeben.

⁶⁾ Vergleiche, was in Fussnote 5 über die Möglichkeit gesagt ist, dass die absoluten Werthe für die Temperaturen etwas anders ausfallen könnten; der Gang der Curve wird ja immer derselbe bleiben.
G. L.

zu Ferrisulfat aufgenommen, von dem sich nur wenig in Fe_2O_3 und SO_3 zersetzt; bei dem Freiwerden des SO_3 wird dann ein Theil desselben wieder zu SO_2 und O zerfallen. Bei 620° liegt der Fall so, dass hier schon sehr viel (oder fast alles) SO_3 aus dem Ferrisulfat frei wird und bei dieser Temperatur auch noch grossentheils als solches bestehen bleibt. Über 620° hinaus wächst die Dissociation in SO_2 und O über die Neubildung von SO_3 hinaus an, und die Bildungscurve von SO_3 muss sich senken. Dies würde wohl continuirlich geschehen, aber das Curvenbild ändert sich dadurch, dass bei 650 — 750° diejenigen Reactionen ihr Maximum haben, durch die SO_2 sich auf Kosten von Sauerstoff aus dem Fe_2O_3 oxydirt, während gleichzeitig das gebildete Fe_3O_4 durch den Luftsauerstoff wieder zu Fe_2O_3 regenerirt wird. Bis 750° hält diese Neubildung von SO_3 der Zersetzung des SO_3 durch ansteigende Temperatur das Gleichgewicht, und erst über 750° erlangt die Zersetzungsreaction das Übergewicht.

Zur weiteren Aufklärung wurden noch folgende Versuche unternommen. Die bisher gebrauchte Contactmasse wurde einige Stunden einer Temperatur von 550° ausgesetzt, und während dessen das Gemenge von SO_2 und Luft eingeleitet; es bildeten sich sehr wenig Dämpfe von SO_3 . Nun wurde die Temperatur sehr langsam erhöht; der Strom von SO_2 wurde abgestellt und nur trockene Luft durchgeleitet, bis keine weiteren Nebel mehr auftraten. Die Temperatur, bei der starke Dämpfe auftraten, lag etwas unter 620° , aber entschieden über 600° . Zwei Versuche zeigten folgende Umwandlungen von SO_2 in SO_3 :

- | | |
|-----|------------|
| 10. | 44,9 Proc. |
| 11. | 51,3 - |

Letzteres ist der höchste mit dieser Contactmasse überhaupt von uns erreichte Umwandlungsgrad in SO_3 und deutet darauf hin, dass unter 600° hauptsächlich Ferrisulfat gebildet, aber bald darüber in Fe_3O_4 und SO_3 gespalten wird, wobei noch weniger SO_3 in SO_2 und O zerfällt als bei 620° .

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass bei der Ausführung im Grossen dieser oder jener Umstand dazu nöthigen kann, sich von dem im Kleinen festgestellten Temperatur-Optimum von 600 — 620° etwas zu entfernen; vielleicht auch nicht; kaum aber um einen bedeutenden Betrag.

E. Einfluss von Beimengungen. Hydratwasser des Eisenoxyds.

In der Praxis wird man das Eisenoxyd für Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid

wohl immer in Form von Kiesabbränden anwenden. Diese werden natürlich nie reines Eisenoxyd darstellen (am nächsten kommen diesem Zustande die Abbrände von Aguas Teñidas-Kies), sondern andere Metalloxyde und Gangart enthalten. Ferner wird sich im Verlaufe des Processes Flugstaub in der Contactmasse anhäufen, d. i. neben Eisenoxyd quantitativ hervorragend Arsen, welches ja bei Platin-Katalysen als eines der schlimmsten „Katalysen-Gifte“ erkannt worden ist. Es war also der Einfluss solcher Beimengungen zu studiren, von denen nur die Gangart als voraussichtlich unwesentlich vernachlässigt werden kann.

Versuchsreihe V.

Abbrände, bestehend aus möglichst reinem Eisenoxyd. Als Contactsubstanz wurden hier Abbrände von Aguas Teñidas-Kies angewendet, der von der Halde einer Fabrik stammte und demnach längere Zeit der Luft ausgesetzt worden war, wobei immer etwas Feuchtigkeit aufgenommen wird, gleichviel ob durch mechanische Absorption oder durch beginnende Hydratbildung. Die auf Erbsengrösse zerklopfen Abbrände wurden durch Absieben von allem Feineren befreit und vor dem Gebrauche 4 Stunden bei 620° ausgeglüht. Die bei den Versuchen angewendete Gasmischung enthielt wieder 2—5 Proc. SO_2 , mit einer Geschwindigkeit von 25 ccm pro Secunde. Umwandlungsgrad bei den aufeinander folgenden Versuchen (je 4 Stunden Dauer):

- | | |
|----|-----------|
| 1. | 7,2 Proc. |
| 2. | 13,5 - |
| 3. | 32,5 - |
| 4. | 43,2 - |
| 5. | 45,1 - |
| 6. | 44,8 - |
| 7. | 46,9 - |
| 8. | 46,6 - |

Mit vollster Deutlichkeit zeigt es sich, dass die an der Luft gelagerten Abbrände Anfangs ein sehr schlechter Katalysator sind, aber bei längerem Gebrauche allmählich dasselbe Maximum der Wirkung erreichen, wie das ganz reine Eisenoxyd bei den früheren Versuchen. Es ist doch kaum anzunehmen, dass bei dem lang andauernden Erhitzen eine theilweise Sinterung, also jedenfalls ein Dichterwerden des Oxyds seine Contactwirkung verbessert habe; nur das Gegenheil hätte irgend welche Wahrscheinlichkeit. Man kann aber die Verbesserung der Wirkung auf einen der beiden folgenden Factoren zurückführen. Entweder hält das Eisenoxyd hartnäckig ein wenig Hydratwasser zurück, das nun als Contactgift wirkt, und die Verbesserung besteht darin, dass allmählich dieses Hydratwasser vollständig ausgetrieben worden

ist. Oder es könnte die Oberfläche des Eisenoxyds durch die immer wiederholte Bildung und Zerstörung von Ferrisulfat allmählich einen poröseren und dann wirksameren Zustand annehmen. Zur Prüfung hiervon stellten wir die Versuchsreihe VI an.

Aguas Teñidas-Abbrände von Erbsengröße wurden mit concentrirter Schwefelsäure langsam erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht war und das Oxyd sich mit einer weissen, in der Hitze gelben Sulfatschicht bedeckt hatte. Die Masse wurde nun im Verbrennungsrohre viele Stunden in dem gewöhnlichen Gasstrome (2–5 Proc. SO_2) auf ca. 650° erhitzt, wobei seine Farbe ziegelroth wurde, ganz anders wie die Abbrände für sich, aber gleich dem künstlichen Eisenoxyd der ersten Versuchsreihen. Die hiermit erhaltenen procentischen Umsetzungen betrugen:

1. 27,0
2. 25,1
3. 28,4
4. 26,1
5. 24,2.

Die angewendete Behandlung, welche vielleicht eine porösere Oberfläche schaffen konnte, hatte also einen durchaus ungünstigen Erfolg gehabt. Auch bei aus Ferrosulfat durch langes Glühen erhaltenem Oxyd kamen wir nur auf eine Maximalumsetzung von 28 Proc.

Vorläufig können wir also für den grossen Unterschied zwischen der Wirkung von frisch aus dem Kiesofen kommenden oder sehr lange geglühtem Eisenoxyd und solchem, das einige Zeit an der Luft gelegen hat und Feuchtigkeit aufgenommen hat, nur die Erklärung geben, dass das Austreiben des letzten Hydratwassers sehr lange dauert und dass dieses inzwischen als Contactgift functionirt.

F. Einfluss des Arsens.

Arsen kommt in so gut wie allen Schwefelkiesen vor, wenn auch in manchen nur spurenweise. Die Abbrände können schon an und für sich diesen Körper enthalten; bei ihrer Benutzung als Contactsubstanz wird sich aber jedenfalls beim Abrösten des Kieselarsentrioxyd darin ansammeln und der Arsengehalt der Contactsubstanz demnach beständig steigen. Das D.R.P. No. 106715 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim besagt, dass alles aus den Kiesöfen kommende Arsen in den ersten Schichten des als Contactmasse dienenden Eisenoxyds zurückgehalten werde und dann keinen Einfluss auf den Process mehr ausüben könne.

Wir werden uns aber überzeugen, dass ein Gehalt des Eisenoxyds für die Katalyse nicht nur nicht schädlich, sondern sogar in erheblichem Grade fördernd wirkt.

Versuchsreihe VII.

Diese sollte zunächst die Art der Fixirung des Arsens ermitteln. Dass nicht schon im Kiesofen das Arsen fixirt wird, kann nicht Wunder nehmen. In den obersten Schichten, wo der Arsenkies verbrennt, ist noch wenig Eisenoxyd vorhanden und der Gasstrom treibt das Arsentrioxyd schnell vorwärts; das in den tieferen Schichten des Ofens vorhandene Eisenoxyd kommt gar nicht in Berührung damit; auch ist hier die Temperatur schon zu niedrig für die Fixirung des Arsens, wie folgende Versuche zeigten.

1. Die früher (Versuchsreihe V und VI) gebrauchten Aguas Teñidas-Abbrände wurden in das Contactrohr gebracht, in dessen leeren vorderen Theil man 1 g As_2O_3 brachte, und dieses dann langsam in einem schwachen Gasstrome verflüchtigt, während die Abbrände auf 450° erhitzt waren. Hierbei war die Absorption nicht gut; die Arsendämpfe vertheilten sich über das ganze Rohr und condensirten sich theilweise im hinteren kalten Theile.

2. In dasselbe Rohr wurde nochmals 1 g As_2O_3 gebracht und verflüchtigt, aber das Eisenoxyd auf ca. 700° erhitzt. Jetzt trat vollständige Absorption ein und zwar grösstentheils gleich im ersten Theile des Rohres. Die Analyse zeigte bei den ersten 5 cm der Abbrandschicht einen Gehalt von 3,48 Proc. As, bei den letzten 5 cm nur 0,51 Proc. As, welch' letzteres jedenfalls auf die beim Versuch 1 darin abgelagerte Menge zurückzuführen ist.

Nun wurde durch das so mit Arsen (jedemfalls in Form von Arseniat) beladene Eisenoxyd bei 620° ein SO_2 -haltiger Luftstrom 6 Stunden lang durchgeleitet und dann die folgenden Versuche mit je vierstündiger Behandlung quantitativ angestellt.

3. 41,1 Proc. Umwandlung von SO_2 in SO_3
4. 52,7 - - - - -
5. 63,5 - - - - -

Nun wurde trockene Luft, ohne SO_2 , hindurchgeleitet, bis keine Dämpfe mehr zum Vorschein kamen.

6. 59,4 Proc. Umwandlung
7. 57,2 - - - - -

Jetzt wurde abgestellt, von neuem 0,5 g As_2O_3 hineinsublimirt und wieder das Gemenge von SO_2 und Luft, immer 4 Stunden bei 620° , durchgeleitet.

8. 39,1 Proc. Umwandlung
9. 51,4 - - - - -
10. 48,1 - - - - -
11. 56,5 - - - - -
12. 60,7 - - - - -
13. 62,1 - - - - -

Hiernach war, uns ganz unerwartet, das früher unter sonst gleichen Umständen er-

reichte Maximum von 45—47 Proc. nach Fixirung des Arsens weit überschritten worden. Dies forderte natürlich zu einer Controle dieser auffallenden Erscheinung auf.

Versuchsreihe VIII.

Frische, also arsenfreie Aguas Teñidas-Abbrände wurden in ein neues Rohr eingefüllt und je 4 Stunden lang mit dem Gemenge von SO_2 und Luft bei 620° behandelt.

1.	22,0	Proc.	Umwandlung
2.	27,4	-	-
3.	38,2	-	-
4.	42,1	-	-
5.	46,4	-	-
6.	46,4	-	-

Soweit also eine völlige Bestätigung der Versuchsreihe V, nämlich allmähliches Ansteigen des Effectes, bis zu einem Maximum von 46,4 Proc. Umwandlung bei arsenfreier Contactsubstanz.

Nun wurde in dasselbe Rohr 1,5 g As_2O_3 bei ca. 690° hineinsublimirt, wobei keine merkliche Menge am anderen Ende hinausging. Dann wurden wieder je 4 Stunden SO_2 und Luft bei 620° durchgeleitet, mit folgendem Ergebnisse:

1.	37,0	Proc.	Umwandlung
2.	26,8	-	-
3.	41,3	-	-
4.	46,1	-	-
5.	42,1	-	-
6.	43,8	-	-
7.	45,4	-	-

Hier sind also die Ergebnisse etwas unregelmässig, kommen aber nie über das Maximum bei nichtarsenhaltigem Eisenoxyd heraus — also ein anscheinender Widerspruch mit Versuchsreihe VII.

Die Lösung des Widerspruches wird durch die Analyse der Contactmasse im Rohre gegeben. Die ersten 5 cm derselben enthielten 3,43 Proc. As, 5 cm aus der Mitte des Rohres nur 0,39 Proc. As, die letzten 5 cm kein Arsen. Das Arsen war also schon im ersten Theile des Rohres vollständig zurückgehalten worden, was mit VII, No. 1 und 2 stimmte. Wenn nun auch in diesem Theile des Rohres vermuthlich eine weit höhere Umwandlung wie ohne Arsen stattgefunden hatte, so musste das dort gebildete Schwefeltrioxyd in dem hinteren, kein Arsen haltenden Theile des Eisenoxyds theilweise zerfallen, weil dort der Gleichgewichtszustand für $\text{SO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3$ bei der gleichen Temperatur natürlich derselbe wie bei den Versuchsreihen IV und V sein wird, also das Verhältniss von SO_2 zu SO_3 auf denselben Betrag wie bei diesen Versuchsreihen herabsinken muss. Es wird eben für jede Contactsubstanz ein gewisses Optimum geben, bei dem die umkehrbare Reaction $\text{SO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3$ den grösstmöglichen Betrag von links nach rechts erreichen wird; dieses

Optimum ist für die gleiche Temperatur augenscheinlich höher bei arsenhaltigem als bei arsenfreiem Eisenoxyd, und musste daher der Gleichgewichtszustand im hinteren, arsenfreien Theile des Rohres bei der betreffenden Temperatur sich wieder in der Richtung von rechts nach links verschieben, d. h. es musste von dem im vorderen Theile gebildeten Schwefeltrioxyd ein Theil wieder in $\text{SO}_2 + \text{O}$ zerfallen. Dies ist übrigens mit den von Knietzsch gefundenen Thatsachen durchaus in Übereinstimmung.

Versuchsreihe IX.

Man musste also suchen, das Arsen in der Contactmasse gleichförmiger zu verbreiten, was in folgender Weise geschah. Aguas Teñidas-Abbrände wurden mit ihrem halben Gewicht von As_2O_3 innig gemischt, in ein Rohr gefüllt und möglichst rasch auf 700° erhitzt. Dabei sublimirte das meiste As_2O_3 einfach weg, gemischt mit ein wenig gelbem As_2S_3 (aus dem im Abbrand ja immer enthaltenen Schwefel entstanden). Sehr wenig Arsen blieb beim Eisenoxyd; wie die spätere Analyse zeigte, im Durchschnitt nur 0,14 Proc. As. Dem entsprechend zeigt sich auch nur eine unbedeutende Erhöhung der Contactwirkung, nämlich:

1.	22,4	Proc.	Umwandlung
2.	27,8	-	-
3.	36,4	-	-
4.	41,5	-	-
5.	44,7	-	-
6.	49,1	-	-
7.	48,2	-	-

Ein Versuch, das wie oben bereitete Gemisch mit Abbränden und Arsentrioxyd in einen über 1000° erhitzten Thontiegel einzutragen, ergab ein noch schlechteres Resultat, nämlich nur 0,04 Proc. As im Eisenoxyd. Natürlich verflüchtigt sich fast alles As_2O_3 , ehe es zur Reaction gelangen kann.

Versuchsreihe X.

Zum Ziele gelangten wir auf folgendem Wege. Das Gemenge von Abbränden und Arsentrioxyd wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohre im „Schiessofofen“ $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf $550\text{—}600^\circ$ erhitzt (ein erster Versuch hatte gezeigt, dass eine Temperatur von $450\text{—}500^\circ$ nicht ausreicht). Auch dann war noch viel As_2O_3 , neben etwas As_2S_3 , theils als Pulver, theils als Glas, zu erkennen. Das Ganze wurde im Verbrennungsofen auf 650° erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen, und nun Muster von verschiedenen Theilen des Rohres entnommen, die Gehalte von 2,69—2,73 Proc. As, also so gut wie vollständige Gleichmässigkeit zeigten. Die Katalysenversuche mit dem Gemenge von SO_2 und Luft je 4 Stunden lang bei 620° ergaben nun:

1. 17,9 Proc. Umwandlung
2. 28,1 - -
3. 40,4 - -
4. 62,9 - -

Nach diesem Versuche wurde durch einen Unfall das Rohr zerbrochen und das Oxyd musste in ein anderes Rohr umgefüllt werden. Diese kurze Berührung mit der Luft führte sofort einen erst allmählich wieder einzuholenden Sturz der Wirksamkeit herbei, wie Folgendes zeigt:

5. 21,3 Proc. Umwandlung
6. 38,7 - -
7. 42,6 - -
8. 48,2 - -
9. 52,6 - -
10. 56,8 - -
11. 59,7 - -
12. 67,9 - -
13. 62,8 - -
14. 61,8 - -
15. 75,8 - -
16. 68,8 - -
17. 74,4 - -
18. 74,9 - -

Hiermit war denn der endgültige Beweis dafür geliefert worden, in Bestätigung von Versuchsreihe VII, dass unter sonst ganz gleichen Umständen die katalytische Wirkung des Eisenoxys durch Beladung desselben mit Arsen ganz bedeutend gesteigert wird. Statt eines Umwandlungsgrades von ca. 46 Proc. kommen wir auf 75 Proc., also ein Verhältniss von 100 : 163.

Bei Versuchen, das Eisenoxyd noch stärker, nämlich bis 30 Proc. mit Arsen zu beladen, wurden keine besseren Resultate als oben erzielt, so dass man vorläufig annehmen kann, dass $2\frac{3}{4}$ Proc. As einen genügenden Betrag ausmachen.

Die Erklärung dieses Verhaltens dürfte wohl darin liegen, dass das arsensaure Eisen als Sauerstoffüberträger dient, indem es Sauerstoff an SO_2 abgibt, worauf das entstandene arsenigsaure Salz sich sofort wieder durch den Luftsauerstoff zu arsensaurem Salze regeneriert.

Versuchsreihe XI.

Da die Bereitung der arsenhaltigen Contactsubstanz nach dem bei No. IX eingeschlagenen Verfahren, also unter Druck im geschlossenen Raume, doch für die Anwendung im Grossen zu unbequem sein würde, so wurde folgender Weg eingeschlagen. Das in Versuchsreihe VI erhaltene Oxyd, bei dem wir nicht über 28,4 Proc. Umwandlung gekommen waren (sie war sogar auf 24,2 Proc. heruntergegangen), das also augenscheinlich gar kein besonders günstiges Ausgangsmaterial war, wurde in ein Rohr gebracht, wie früher auf ca. 700° gebracht und nun abwechselnd von beiden Seiten, und zwar mit Einführung ver-

schieden starker Gasströme, Arsentríoxyd hineinsublimirt. Die Analyse des Productes zeigte, dass auf diesem Wege in der That eine genügend gleichmässige Aufnahme von Arsen erzielt werden konnte, denn die erste Schicht enthielt 5,17 Proc., 15 cm weiter hin 4,78 Proc., wieder 15 cm weiter 5,26 Proc. und die letzte Schicht (wie immer nahm das Ganze ca. 60 cm Länge ein) 4,54 Proc. As. Bei den nun folgenden Versuchen mit dem Gemenge von SO_2 und Luft ergaben sich folgende procentische Umwandlungen:

1. 31,8
2. 46,6
3. 48,2
4. 52,4.

Vermuthlich hätte sich der Umwandlungsgrad noch höher steigern lassen; es war ja aber auch so schon fast das Doppelte von dem erreicht worden, was dasselbe Oxyd vorher ohne Arsen im Maximum geleistet hatte.

G. Einfluss von Kupferoxyd.

Kupferoxyd ist neben Eisenoxyd schon seit einem halben Jahrhundert zur katalytischen Darstellung von SO_3 vorgeschlagen worden und findet sich in vielen Patenten, auch in dem englischen Patente des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim, No. 4610, 1901. Kupfersalze sind u. A. von Deacon und durch das englische Patent des Mannheimer Vereins mit A. Clemm, No. 24748 (1899) für die Synthese von SO_3 aus SO_2 und O vorgeschlagen worden. Die wechselnde Valenz des Kupfers macht es zum Sauerstoffüberträger geeignet.

Da nun so häufig kupferhaltige Kiese gebrannt werden und deren Abbrände naturgemäss auch als Contactsubstanz in Frage kommen, so wurden Versuche mit Rio Tinto-Abbränden gemacht, die einen Kupfergehalt von 3,1 Proc. zeigten.

Versuchsreihe XII.

Den früheren völlig analoge Versuche mit Gasgemengen von SO_2 und Luft zeigten

1. 18,1 Proc. Umwandlung
2. 24,2 - -
3. 32,9 - -
4. 46,4 - -
5. 52,4 - -
6. 53,2 - -
7. 43,0 - -

Diese Erniedrigung rührt augenscheinlich davon her, dass zufällig (wie bemerkt wurde) ein Tropfen Wasser in die mit Glasperlen gefüllte Mischflasche gefallen war. Fortsetzung:

8. 47,8 Proc.
9. 60,9 -
10. 67,8 -

Dieses hohe Resultat muss wohl auch einer Zufälligkeit zugeschrieben werden, da

die Umwandlung gleich wieder niedriger wird:

11.	62,5 Proc.
12.	61,7 -
13.	61,5 -

Versuchsreihe XIII.

Es wurde nun genügend Arsen trioxyd in dasselbe Rohr hineinsublimirt, um den Arsengehalt auf 5 Proc. zu bringen, und die Versuche fortgesetzt.

1.	55,5 Proc.	Umwandlung
2.	48,4 -	-
3.	53,1 -	-
4.	63,1 -	-
5.	65,8 -	-
6.	67,4 -	-
7.	66,7 -	-

Auch hier übt das Arsen wiederum einen deutlich fördernden Einfluss aus, der jedoch bisher nicht so stark wie bei kupferfreiem Eisenoxyd hervortritt. Nach dieser wie nach anderen Richtungen werden die Versuche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Schlussfolgerungen.

1. Für den Umwandlungsgrad von $\text{SO}_2 + \text{O}$ in SO_3 durch glühendes Eisenoxyd ist es praktisch gleichgültig, ob die Anfangsgase nur 2 Proc. oder bis 12 Volumprocent SO_2 enthalten. Vermuthlich schadet selbst eine noch grössere Verdünnung nichts (vgl. die oben mitgetheilte theoretische Bemerkung von Sackur). Über 12 Proc. SO_2 hinaus wird nicht nur die procentische Umwandlung schlechter, augenscheinlich wegen des zu geringen Sauerstoffüberschusses, sondern es verschlechtert sich auch die Wirkung der Contactmasse für geringere Gehalte an SO_2 .

2. Das durch Eisenoxyd in SO_3 umzuwandelnde Gasgemisch muss so trocken sein, wie es durch gründliche Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhalten werden kann. Durch Ausserachtlassung dieser Maassregel wird die Contactwirkung nicht nur sofort stark herabgesetzt, sondern es dauert auch längere Zeit der Behandlung mit Gasen in der Glühhitze, bis sich die Contactmasse von dieser „Vergiftung“ wieder erholt hat.

3. Durchaus gleiche Erscheinungen wie bei Anwendung von feuchten Gasen zeigen sich bei der Anwendung von Eisenoxyd (reinem oder kupferhaltigem), welches der Luft ausgesetzt gewesen ist und dabei jedenfalls etwas Feuchtigkeit aufgenommen hat. Erst nach langem (30 Stunden oder noch länger dauerndem) Überleiten der Gase in der Glühhitze über das Eisenoxyd erreicht die Contactwirkung ihr Maximum, das aber sofort wieder stark sinkt, wenn das Oxyd nach dem Erkalten auch nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt bleibt.

4. Eine Verbesserung der Contactwirkung durch Behandlungsarten, welche die Oberfläche des Eisenoxyds auflockern sollten, war nicht zu erreichen. Oxyde, die durch Glühen im Ferrisulfat oder Ferrosulfat erhalten worden waren, zeigten eine weitaus geringere Wirkung als das durch Glühen im gefällten Hydroxyd oder in Form von Kiesabbränden erhaltene Eisenoxyd. Ohne Zweifel wird die physikalische Beschaffenheit des Eisenoxyds einen erheblichen Einfluss auf seine katalytische Wirkung haben, aber es gelang bisher nicht, diesen Punkt näher aufzuklären.

5. Eine Beimengung von Kupferoxyd zum Eisenoxyd (Verwendung der Abbrände von kupferhaltigen Kiesen) ist günstig für die Umwandlung in SO_3 .

6. Arsenige Säure wird bei hoher Temperatur (am besten ca. 700° , darunter weniger gut) vom Eisenoxyd vollständig aufgenommen, das man damit bis zu hohen Beträgen beladen kann, jedenfalls in Form von arsen-saurem Salz. Das so behandelte Eisenoxyd, wenn es ziemlich viel (bei unseren Versuchen $2\frac{3}{4}$ Proc.) Arsen (berechnet als As) enthält, zeigt eine gegenüber dem reinen Eisenoxyd ganz bedeutend (über 60 Proc.) vermehrte katalytische Wirkung zur Vereinigung von SO_2 und O. Wenn auf das mit Arsen beladene Eisenoxyd eine längere Schicht von arsenfreiem Eisenoxyd folgt, so vermindert sich der Procentgehalt an SO_3 wiederum bis zu dem Grade, wie er für reines Eisenoxyd als Maximum auftritt.

7. Auch bei kupferhaltigem Eisenoxyd zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Contactwirkung durch Aufnahme von Arsen.

8. Das Optimum der Temperatur für die Contactwirkung von reinem Eisenoxyd zur Bildung von SO_3 liegt bei $600-620^\circ$. Unter 600° ist die Wirkung sehr gering; über 620° fällt der Procentgehalt der Gase an SO_3 ziemlich schnell um ein Gewisses ab, bleibt aber dann bis 750° constant, um erst darüber wieder deutlich zu sinken. Das Sinken der Umwandlung in SO_3 bei Erhöhung der Temperatur ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass der Gleichgewichtszustand für $\text{SO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3$ sich dann nach der linken Seite hin verschiebt. Der Umstand, dass zwischen 620° und 750° ein merkliches Sinken der Bildung von SO_3 nicht eintritt, ist vielleicht dadurch zu erklären, dass hier zwei Arten von Zwischenreactionen ins Spiel kommen, nämlich erstens die Bildung und Spaltung von Ferrisulfat, zweitens die abwechselnde Reduction von Fe_2O_3 und Oxydation des entstehenden Fe_3O_4 , deren Optima bei verschiedenen Temperaturen liegen.